

Chem.

^m

247

Chem.

247 ^m₋

Palmer, E. A.

C
ÜBER DIE
NATUR UND DEN NUTZEN
DER

GALLER,

EINE

chemisch – physiologische Abhandlung

Bayerische
Staatsbibliothek
München

VON

ERNST ALEXANDER PLATNER,

PRIVATDOCENT IN HEIDELBERG.

HEIDELBERG.

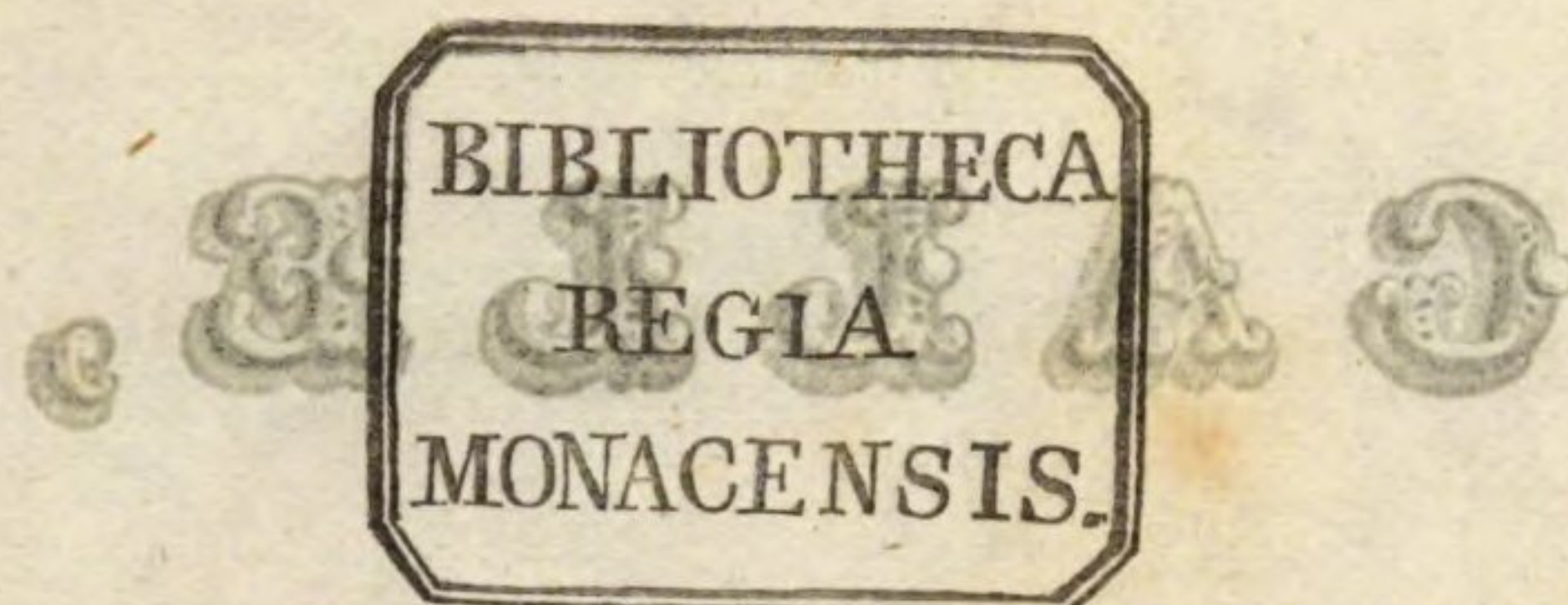
DRUCK UND VERLAG VON JULIUS GROOS.

—
1845.

181. B

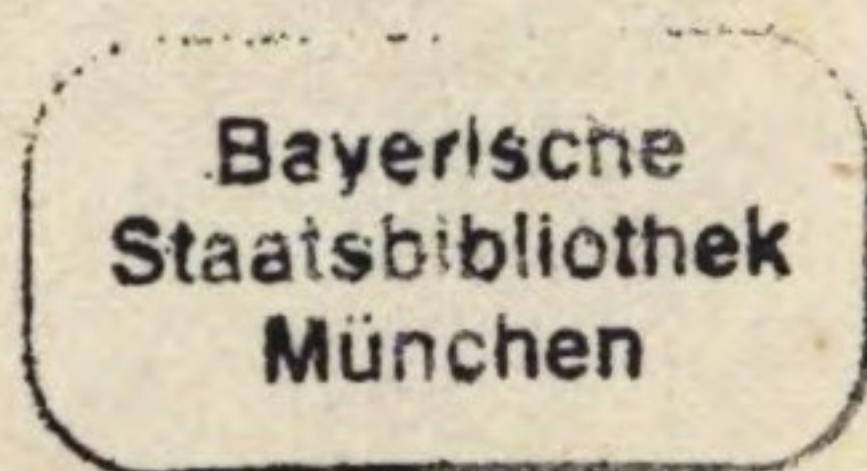
ÜBER DIE
NATUR UND DEN NUTZEN

DER



EINE

chemisch-physiologische Abhandlung



VON

ERNST ALEXANDER PLATNER,

PRIVATDOCENT IN HEIDELBERG.

HEIDELBERG.

DRUCK UND VERLAG VON JULIUS GROOS.

1845.

VORREDE.

Die Physiologie hat in neuerer Zeit, von Seiten der Chemiker so vielfache Unterstützungen erfahren, dass es nicht befremden kann, **Den** wenn ein Physiologe auch einmal der Chemie zu Hülfe kommt.

Es mag die **berühmten Chemikern** zugleich aber als eine Rechtfertigung gegen jene Vorwürfe dienen, mit welcher *Prof. L. L. L.* die Physiologen

J. J. BERZELIUS weis, dass er nicht Ursache sei, Berzelius gegenüber, auf die von ihm über die Galle und deren Zeretzungsproducte aufgestellten **und** Ansichten stolz zu sein.

Die Galle ist ein Gegenstand, welcher die Chemiker wie die Physiologen gleich sehr interessirt.

Während aber **L. GMELIN** wenig davon zu sagen wussten, haben die Chemiker fast zu viel darüber berichtet, so dass ein Uningenauer dadurch leicht verwirrt werden konnte. Unter den

ausgezeichneten Chemikern, welche sich im Verlauf dieses Jahrhunderts um die Galle besondere Verdienste erworben haben, sind namentlich Berzelius und

Gmelin zu nennen. Doch haben auch **hochachtungsvoll** L. L. L.'s Leitung über die Galle angestellten Untersuchungen die gerechteste Anerkennung, nur nicht in dem Grade, wie L. L. L. angenommen wird.

vom W. v. L. L. L. in die Kenntniss sehr interessanter Zeretzungsproducte der Galle

1) Bemerk. über das Verhältniss der Thierchemie zur Thierphysiologie. Heidelberg 1834. **Verfasser.**

Verlag.

vom

hochachtungsvoll

L. G M E L I N

und

J. J. B E R N E L I U S

berühmten Chemikern

Den

VORREDE.

Die Physiologie hat in neuerer Zeit von Seiten der Chemiker so vielfache Unterstützungen erfahren, dass es nicht befremden kann; wenn ein Physiologe nun auch einmal der Chemie zu Hülfe kommt.

Es mag die vorliegende Abhandlung zugleich aber als eine Rechtfertigung gegen jene Vorwürfe dienen, mit welchen Herr Professor Liebig ¹⁾ die Physiologen so freigebig überschüttet hat, und als ein Beweis, dass er nicht Ursache hat, Berzelius gegenüber, auf die von ihm über die Galle und deren Zersetzungsproducte aufgestellten Ansichten stolz zu sein.

Die Galle ist ein Gegenstand, welcher die Chemiker wie die Physiologen gleich sehr interessirt. Während aber die Physiologen bisher nur zu wenig davon zu sagen wussten, haben die Chemiker fast zu viel darüber berichtet, so dass ein Uneingeweihter dadurch leicht verwirrt werden konnte. Unter den ausgezeichneten Chemikern, welche sich im Verlauf dieses Jahrhunderts um die Galle besondere Verdienste erworben haben, sind namentlich Berzelius und Gmelin zu nennen. Doch haben auch die unter Liebig's Leitung über die Galle angestellten Untersuchungen die gerechtesten Ansprüche auf Anerkennung, nur nicht in dem Grade, wie dieses von Liebig angenommen wird. Wir verdanken Gmelin die Kenntniss sehr interessanter Zersetzungsproducte der Galle

¹⁾ Bemerk. über das Verhältniss der Thierchemie zur Thierphysiologie. Heidelberg 1844.

und wenn diese Körper von Gmelin auch nicht als solche erkannt wurden, so bleibt ihm doch immer das Verdienst ihrer Entdeckung. Auch trägt die Kenntniss dieser Zersetzungsproducte indirect wesentlich zu der richtigen Ansicht von der Natur der Galle bei. Ausserdem stellte Gmelin zuerst aus der Galle das Gallenfett dar, und zeigte die Anwesenheit eines besonderen Farbstoffs. Dieser wurde durch Berzelius von den übrigen Bestandtheilen der Galle gesondert und seiner Natur nach näher erforscht. Ausserdem aber suchte Berzelius mit unermüdlichem Fleiss sich über das Wesen der Galle nähere Aufschlüsse zu verschaffen und wir werden sehen, dass seine Ansicht der Wahrheit sehr nahe kommt. Aus diesem Grunde habe ich auch die von Berzelius eingeführten Namen beibehalten, obgleich ich nicht ganz dieselben Körper damit bezeichnen will. Was Liebig betrifft, so gebührt ihm das Verdienst, dass Demarçay unter seiner Leitung die von Gmelin angenommenen Gallenstoffe mit Ausnahme der Cholsäure als Zersetzungsproducte nachwies. Zwar erklärte Demarçay auch die Cholsäure für ein Zersetzungsproduct und hat darin, wie ich zeigen werde, recht; allein die von ihm dafür vorgebrachten Gründe sind ungültig, denn die von ihm und von Gmelin dargestellte Cholsäure sind zwei durchaus verschiedene Körper, und was von dem einen gilt, gilt deswegen nicht von dem anderen. Demarçay und nach ihm Kemp, Theyer und Schlosser haben ferner das Verdienst als wesentlichen Bestandtheil der Galle eine eigenthümliche Natronverbindung erkannt zu haben; allein es ist durchaus unrichtig, wenn sie die Galle nur aus dieser Verbindung bestehen lassen. Es kommt, wie ich zeigen

werde, noch ein anderer wesentlicher Bestandtheil in der Galle vor, und es sind alle von Liebig, Demarcay, Theyer und Schlosser gegebenen Erklärungen über die Entstehung der Zersetzungsproducte der Galle falsch.

Was nun die vorliegenden eignen Untersuchungen betrifft, so wird man sehen, wie sie auf eine befriedigende Weise die bisherigen widersprechenden Ansichten über die Natur der Galle vermitteln. Die Wahrheit liegt, wie gewöhnlich, auch hier in der Mitte. Ausserdem bin ich so glücklich gewesen, den Physiologen nicht unwichtige Anhaltspunkte für den Nutzen der Galle zu liefern. Man würde jedoch sehr irren, wenn man glaubte, dass nun der Gegenstand erschöpft sei. Im Gegentheil wird die Forschung erst jetzt recht beginnen können, und ich möchte es mir gerade als ein Verdienst anrechnen zu neuen Entdeckungen ein nicht unbedeutendes Feld eröffnet zu haben. Möchten daher namentlich Berzelius und Gmelin, denen ich, in aufrichtiger Anerkennung ihrer hohen Verdienste, die vorliegende Abhandlung gewidmet habe, sich angeregt fühlen nochmals der Galle ihre Thätigkeit zuzuwenden.

Endlich muss ich noch darauf aufmerksam machen, dass alle von mir mitgetheilten Versuche nur mit Ochsen-galle angestellt wurden, und dass immer, wo schlechtweg von Galle die Rede ist, darunter schleimfreie Ochsen-galle zu verstehen ist. Obwohl ich nach den von Kemp mitgetheilten Analysen menschlicher Galle ¹⁾ glauben muss, dass zwischen ihr und Ochsen-galle kein wesentlicher Unterschied Statt findet, son-

1) Siehe im Text S. 73.

IV

dern dass beide sich nur durch das relative Verhältniss ihrer Bestandtheile unterscheiden, so würde ich doch sehr gern meine Untersuchungen auch auf menschliche Galle ausgedehnt haben, wenn es mir möglich gewesen wäre, hinreichendes Material zu erlangen. Da man dieses am leichtesten an einem grossen Orte erlangen konnte, so schrieb ich an Herrn Dr. Strauss Dürkheim in Paris, mit dem ich daselbst ein halbes Jahr in einem Hause gewohnt hatte; allein bei aller Bereitwilligkeit mir zu dienen, war er doch verhindert, meine Bitte zu erfüllen. Ich hätte mich nun noch nach Berlin wenden können, allein ich wusste aus Erfahrung, wie wenig die Berliner Herren geneigt sind, wissenschaftliche Bestrebungen jüngerer Forscher zu unterstützen. Als ich drei Jahre nach meiner Promotion, d. h. 1839 zu meiner weiteren Ausbildung noch auf einige Zeit nach Berlin kam, konnte ich keine Klinik besuchen, ohne dass man von mir ein Honorar verlangte, und das erste und letzte Mal, als ich die Anatomie besuchte, wurde ich von Herrn Professor Müller weggewiesen, weil ich mir nicht zuvor eine Karte für die Secirübungen eingelöst hatte, und doch die Freiheit nahm, einige Minuten einem Herrn Studiosus Genzmer bei der Präparation der Nerven Beistand zu leisten. Die Wissenschaften veredeln den Menschen, sagt man, und dieses ist gewiss im Allgemeinen richtig, allein ebenso wahr ist auch der bekannte Spruch von Horaz: naturam expellas furca, tamen usque recurrit. —

Heidelberg, Aug. 1845.

Platner.

Schon in den ältesten Zeit spielte die Galle in den Lehren der Physiologen und Aerzte eine nicht unwichtige Rolle. Nach Hippocrates ¹⁾ bildeten Blut, Schleim, die schwarze und die gelbe Galle die vier Cardinalsäfte des Körpers. Die harmonische Mischung dieser Elemente und ihrer Eigenschaften verlieh die Gesundheit, während Mangel, Ueberfluss oder Missverhältniss derselben Krankheit hervorrief. Denselben Lehren sehen wir auch noch Galen ²⁾ beitreten, und selbst nach dem Sturze der Galenischen Schule durch Paracelsus, der gegen solche Ansichten mit dem glühenden Eifer eines Rechtgläubigen zu Felde zog und die Natur überall als ein einziges selbstständiges Ganze in Folge eines inneren geistigen Prinzips betrachtet wissen wollte, blieb die Galle in den Augen vieler Aerzte und Weltweisen, grade so wie heute die Stockungen im Pfortadersystem, ein arger Sündenbock. Besonders aber gelangte die Galle im siebzehnten Jahrhundert durch die chemiatische Schule wieder zu ganz neuen Ehren und Würden. So war nach Franc. Sylvius ³⁾ die Vermischung des öligen flüchtigen Salzes der bereits im Blute fertig gebildeten Galle mit der versüssten Säure der Lymphe die Ursache der Lebenswärme und der Blutbewegung. Man sieht hieraus wohin einseitige und müßige Speculation führen kann, wenn man sich von aller Erfahrung und Beobachtung der Natur entfernt. Erst gegen die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts ward die Galle einer näheren Untersuchung unterworfen, und damit die Möglichkeit eingeleitet ihre wahre Natur kennen zu lernen. 1735 gab Jac. de Visscher eine Abhandlung *de cholopoesi* heraus, worin er das Verhalten der Galle gegen Säuren und Alkalien prüfte und als deren Bestandtheile ein flüchtiges Oel mit flüchtigem Geist betrachtete. Mac Bride ⁴⁾ bemerkte, dass die Galle etwas Zuckerartiges enthalte. Rob.

1) De nat. human. p. 224. sq.

2) De dogm. Hipp. et Plat. lib. 8. p. 327.

3) Prax. med. lib. 1. p. 198.

4) Mem de l'Academ. des sciences pour 1743. p. 473.

Platner, über die Galle.

Ramsay ¹⁾, der die Untersuchungen von Visscher grösstentheils bestätigte, machte auf einen harzigen Bestandtheil der Galle aufmerksam, welcher von dem gummichten wohl zu unterscheiden sei. Gaub schied zuerst einen sehr bitteren öligen Stoff daraus ab. L. C. Cadet-Gassicourt ²⁾ stellte die Ansicht auf, dass die Galle eine Natronseife sei in Verbindung mit Milchsucker und Buquet und de Magny traten dieser Lehre bei. Schon Gerhard ten Haaf ³⁾ suchte jedoch die Ansicht von der seifenartigen Natur der Galle zu widerlegen. Van Bochte zeigte 1778 in einer lateinischen Dissertation die Gegenwart einer faserstoffähnlichen Substanz in der Galle, und Green ⁴⁾ entdeckte 1788 endlich auch in den Gallensteinen das Gallenfett, was von Fourcroy ⁵⁾ besonders näher untersucht wurde.

Die ersten beachtenswertheren Untersuchungen über die Natur der Galle begannen aber erst im Anfang unseres jetzigen Jahrhunderts und ich werde, ehe ich meine eignen Untersuchungen mittheile, in dem Folgenden davon eine übersichtliche Darstellung geben.

Untersuchungen von Thenard.

Angeregt durch die Untersuchungen seiner Vorgänger machte Thenard ⁶⁾ im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts, 1805 u. 1806, eine umfassendere und genauere Untersuchung über die Galle bekannt. Er untersuchte zuerst die Ochsgalle, die er auf einem neuen Wege, nämlich durch essigsäure Bleisalze, zerlegte. In Folge seiner Untersuchungen leugnete er die seifenartige Natur der Galle und betrachtete dieselbe hauptsächlich zusammengesetzt aus einem süsslich bitteren Stoff, den er *Picromel* nannte (von πικρός bitter und μέλι Honig) und aus *Gallenharz*. Ausserdem schied er durch Säuren aus der Galle einen

1) Dissert. de bile. Edinb. 1757.

2) Memoir. de l'acad. de Paris à 1767 p. 471.

3) Exp. upon the human bile. Lond. 1772.

4) Dissert. contin. duas observat. circa calculos etc. Hal. 1788. 62.

5) Systeme des connaissances chimiques Tom. X. p. 55. u. 56.

6) Memoir. de Physique et de Chimie de la Societé d'Arcueil. T. 1. p. 23 — 72. Eine Uebersetzung davon findet sich im Journal f. d. Chem. Phys. u. Mineralogie, herausgegeben von A. F. Gehlen Bd. IV. p. 511. u. f. Berlin 1807.

gelben thierischen Stoff ab, den man damals für eiweissartig hielt und von dem man jetzt weiss, dass es der Gallenblasenschleim ist.

Das *Picromel* war ein unkrystallisirbarer in Wasser und Weingeist leicht löslicher Körper; von der Consistenz des dicken Terpentins, Hefe hatte darauf keine Wirkung. Die Auflösung von salpetersaurem Quecksilber, von Eisen, von essigsaurem Blei mit Ueberschuss von Oxyd schlug es nieder. Mit Natron und Gallenharz bildete es eine dreifache Verbindung, die durch Säuren nicht zersetzt wurde, auch nicht durch Neutralsalze mit alkalischer und erdiger Basis und durch viele andere Substanzen nicht. Bei der trocknen Destillation gab es kein oder nur sehr wenig kohlensaures Ammoniak.

Das *Harz* oder die fette Substanz verlieh der Galle ihren eigenthümlichen Geruch, ihren Zustand und zum grossen Theil auch ihre Farbe. Es war fest, sehr bitter und in reinem Zustande von grüner Farbe. Durch Schmelzen wurde sie gelb, vorzüglich war diese Farbenveränderung sichtbar, wenn er die Auflösung desselben in Alkohol verdampfen liess. Es löste sich leicht in Alkohol und wurde durch Wasser wieder daraus gefällt; eben so löste es sich in Alkalien, woraus alle Säure selbst der Essig es wieder absonderten. Lässt man etwas davon mit Wasser kochen, und giesst zu der abfiltrirten Flüssigkeit etwas Schwefelsäure, so trübt sie sich, zum Beweise, dass das Wasser eine geringe Menge von dem Harze aufgelöst hatte¹⁾. Andere Säuren halten diese Auflösung auf anstatt sie zu trüben.

Hieraus sucht *Thenard* zu erklären, warum Ochsen-galle, die bereits einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält, durch eine neue Menge derselben noch stärker getrübt wird, wogegen Salpetersäure den Niederschlag zum Verschwinden zu bringen sucht.

Die wässerige Auflösung des von *Thenard* dargestellten *Picromel* hatte die Eigenschaft das Gallenharz aufzulösen, jedoch nicht in dem Verhältniss wie *Thenard* erwartet hatte, denn er fand dass drei Theile *Picromel* kaum einen Theil Harz aufzulö-

1) Das vollkommen reine Gallenharz, das auf Platinblech verbrannt, keine Spur einer alkalischen Reaction mehr gibt, fand ich unlöslich in Wasser. *Gmelin* hat aber gezeigt, dass *Thenard's* Gallenharz noch *Pikromel* enthält, und dass durch dessen Hülfe sich etwas davon in Wasser löst.

sen im Stande waren. Es blieb ihm daher die Lösung des Gallenharzes, dessen Menge er ziemlich hoch schätzte, räthselhaft. Da jedoch Alkalien das Gallenharz leicht auflösen, so entstand die Frage: ob nicht das in der Galle enthaltene Natron an der Lösung des Gallenharzes Antheil habe. Diese Frage schien jedoch dadurch verneint zu werden, dass Säuren die Galle bisweilen kaum trübten.

Thenard vermuthete daher, dass der Galle durch Säuren vielleicht nicht alles Natron entzogen wurde, d. h. dass selbst bei einem Ueberschuss von Säure noch Natron vorhanden sei, welches mit dem Harze und Picromel verbunden bleibe. Er versetzte daher das Extract der Galle mit Schwefel und Salzsäure, verbrannte dasselbe und untersuchte den Rückstand, dieser enthielt wirklich kohlensaures Natron. (?)

Ausser der gelben thierischen Substanz dem Picromel und dem Harze fand Thenard noch verschiedene Salze, jedoch immer nur von sehr geringer Menge, und Spuren von Eisenoxyd in der Galle. Das Eisen kommt jedoch, wie Gmelin später gezeigt, wahrscheinlich nur von den angewendeten essigsauren Bleisalzen.

Thenard suchte auch das relative Verhältniss der in die Zusammensetzung der Ochsen-galle eingehenden Körper zu bestimmen und fand folgendes:

800 Thl. Galle gaben

Wasser	700 bisweilen etwas mehr
harzige Substanz	24
Picromel	60,3
gelbe thierische Substanz ¹⁾	4
Natron ²⁾	4
Phosphorsaures Natron	2
Salzsaures Natron	3,2
Schwefelsaures Natron	0,8
Phosphorsaurer Kalk	1,2
Eisenoxyd	einige Spuren.
	800

1) Die Menge dieser Substanz fand Thenard sehr veränderlich. Es ist dieselbe Substanz die Van Bochte für Faserstoffartig hielt und die Fourcroy und andere als eiweissartig betrachteten. Thenard hielt sie sehr richtig weder für das Eine noch das Andere und leitete davon die Neigung der Galle zur Fäulniss ab. In der That fault Galle nicht wenn sie von ihrem Schleim befreit worden ist.

2) Thenard war geneigt zu glauben, dass das Natron in der Galle im halbkohlensauren Zustande sei, da sich aus der Galle wenn sie in einem Fläschchen mit Säure geschüttelt wurde, deutlich Gas entwickelte.

Das spec. Gewicht der Galle fand er fast immer gleich. Es betrug 1,026 bei 6° des hunderttheiligen Thermometers, wenn die Galle nicht mehr als $\frac{8}{9}$ ihres Gewichts Wasser enthielt.

Thenard untersuchte nach der Ochsengalle auch die Menschliche und die mehrerer anderer Thiere. Er fand die Galle des Menschen von der des Ochsen dadurch wesentlich verschieden, dass sie kein Picromel enthielt, dagegen eine ziemlich grosse Menge Eiweissstoff und Harz.

11,000 menschlicher Galle bestanden nach ihm aus:

Wasser	10,000
Gelbe Substanz, welche unauflöslich ist und in der Galle schwimmt, eine sehr veränderliche Menge	0,020 — 0,100
Gelbe Substanz, die in der Galle aufgelöst ist	einige Spuren.
Eiweissstoff	0,420
Harz	0,410
Natron	0,056
Phosphorsaures, schwefelsaures, salzsaures Natron ; phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd überhaupt	8,095

In der Galle aus einer zum grössten Theil in Fett umgewandelten Leber fand Thenard den Gehalt an Gallenharz sehr verringert und demgemäss auch den bitteren Geschmack ¹⁾, dagegen die Menge des Eiweissstoffes bedeutend vermehrt.

Die Galle sämmtlicher von ihm untersuchten vierfüssigen Thiere war ziemlich gleichartig. Nur die Galle der Schweine machte eine Ausnahme. Er fand darin weder Picromel noch gelbe Substanz, noch Eiweissstoff. Sie enthielt bloss eine sehr grosse Menge Harz, Natron und einige Salze. Demnach hielt er sie für nichts als eine Seife. Durch Säuren, selbst durch Essig wurde sie schnell und gänzlich zersetzt. Sie hatte demnach mit der menschlichen Galle die nächste Aehnlichkeit.

Die Galle der Vögel, obwohl der der Vierfüsser ähnlich, fand er doch in folgenden Rücksichten gänzlich davon abweichend:

1) Dass die Galle in Krankheiten geschmackloss werden könne dafür finden sich schon bei Haller einige Beispiele. Vgl. dessen Elem. physiolog. corp. hum. VI. p 547.

- 1) enthielt sie eine grosse Menge Eiweissstoff;
 - 2) war das daraus dargestellte Picromel nicht bemerkbar zuckerig, sondern vielmehr sehr scharf und bitter;
 - 3) fanden sich darin von Natron nur Spuren;
 - 4) fällte der gewöhnliche Bleizucker daraus kein Harz.
- In der Galle von Rochen und Lachsen fand er nur eine zuckerige, scharfe Substanz und in der von Karpfen und Aalen ebenfalls eine zuckerige und scharfe Substanz, die er dem Picromel gleich glaubte, ausserdem aber Harz und Natron.

Aeltere Untersuchungen von Berzelius.

Kurz nach Thenard im Jahr 1807 stellte Berzelius ¹⁾ eine Analyse der Ochsen-galle an, indem er dieselbe durch Schwefelsäure niederschlug. Er fand dass der dadurch bewirkte Niederschlag durch Digestion mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd in Wasser löslich werden konnte und zwar mit dem gewöhnlichen Geschmack und Geruch der Galle, indem zugleich schwefelsaures Blei oder Baryt entstand. Hieraus schloss Berzelius, dass die Galle hauptsächlich einen bitteren Bestandtheil enthalte der durch Mineralsäuren aus der Galle niedergeschlagen sich mit der angewandten Säure zu einem unauflöslichen Körper verbinde. Wurden diesem Körper die damit in Verbindung getretene Säure wieder entzogen, so stellten sich seine ursprünglichen Eigenschaften wieder her. Diesen Körper nannte Berzelius Gallenstoff ²⁾. Er hielt es für wahrscheinlich dass statt Picromel und Gallenharz nur ein einziger Stoff in der Galle vorkomme und diesen einzigen Stoff glaubte er in seinem Gallenstoff gefunden zu haben. Er spricht sich darüber im Jahr 1814 ³⁾ in folgender Weise aus:

1) Vgl. dessen Lehrb. der Chemie übersetzt von Wähler Bd. 9. der 11ten Auflage 1840. p. 242.

2) Berzelius vergass jedoch den aus der Galle durch Schwefelsäure niedergeschlagenen und durch kohlensaures Bleioxyd oder kohlensauren Bleioxyd oder kohlensauren Baryt wieder löslich gemachten Gallenstoff auf einen Blei oder Barytgehalt zu prüfen. Wir werden aber später sehen, dass kohlensaures Blei unter gewissen Umständen in der Galle löslich werden kann, und Gmelin hat in dem durch Schwefelsäure niedergeschlagenen und durch kohlensauren Baryt wieder löslich gewordenen Gallenstoff in der That Barytgehalt nachgewiesen.

3) Journal für die Chem. u. Phys. von Schweigger Bd. X. Nürnberg 1814. pag. 489.

Der Gallenstoff hat einen sehr bitteren Geschmack, dem ein etwas süßlicher nachfolgt, auch sein Geruch ist eigenthümlich und die Farbe ist bei den meisten Thieren zwischen grün und grünlichgelb abwechselnd. Er ist auflöslich in Wasser und seine Auflöslichkeit wird nicht im mindesten befördert durch das Alkali in der Galle, da, wenn dieses durch eine Säure neutralisirt wird die eigenthümliche Materie sich nicht absondert; sie löst sich auch in Alkohol auf in allen Verhältnissen. Gleich der eiweissartigen Materie des Blutes, woraus dieser eigenthümliche Stoff gebildet wird, vereint sie sich mit Säuren und gibt Verbindungen von zwei Graden der Sättigung und dieser entsprechenden Auflöslichkeit. Die Essigsäure, welche auflösliche Verbindungen mit dem Eiweisse des Blutes bildet, gibt dieselben mit der eigenthümlichen Materie der Galle; und demnach wird diese Materie nicht gefällt bei Zusatz dieser Säure zur Galle, obgleich sie sich niederschlägt bei Zusatz von Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure. Dieses ist die wenig auflösliche Verbindung des Gallenstoffs mit einer Mineralsäure, welche unrichtig von vielen Chemikern als ein Harz angesehen wurde, da sie die äusseren Merkmale eines Harzes besitzt, bei Erhitzung schmilzt, sich auflöst in Weingeist und durch Wasser (wenigstens zum Theil) daraus wieder niedergeschlagen wird.

Die Alkalien, alkalischen Erden und alkalisch-essigsauren Salze zersetzen diesen Stoff und lösen ihn auf; erstere indem sie ihn seiner Säuren berauben, letztere indem sie ihm Essigsäure darbieten, die ihn auflöslich macht im Wasser.

Der Gallenstoff verbindet sich auch mit mehreren metallischen Oxyden zu einer pulverigen Masse; und die eben beschriebene harzartige Verbindung dieser Materie mit einer von den mineralischen Säuren bildet öfters mit denselben Oxyden einen pflasterähnlichen Körper, vergleichbar auch in dieser Hinsicht den wahren Harzen.

Der Grad der Auflöslichkeit dieser Verbindungen aus Säure und galligem Eiweissstoffe (Gallenstoff) ist verschieden, sowohl hinsichtlich auf die Thiergattung als auch hinsichtlich auf die Länge der Zeit, nach welcher die Galle extrahirt wurde; denn je längere Zeit diese aufbewahrt wurde, desto mehr Auflöslichkeit erhalten jene Verbindungen; doch fand ich in diesem Falle immer, wenn ich eine neue Menge Säure hinzugoss und

allmählig die Mischung verdunstete, dass harzartige Materie zu Boden fiel, so wie die aufgegosene Flüssigkeit mehr sauer wurde. Der Gallenstoff kann auf folgendem Wege rein erhalten werden: man mengt frische Galle mit Schwefelsäure, verdünnt durch drei bis vier Gewichtstheile Wasser; es entsteht zuerst ein gelber Niederschlag von eigenthümlicher Natur, welchen man sich setzen und absondern lassen muss; dann fügt man frische Säure hinzu so lange ein Niederschlag entsteht; erhitzt die Mischung mässig einige Stunden lang, giesst darauf den flüssigen Theil ab und süssst die grüne harzartige Materie, welche zurückbleibt, vollständig aus. Dieses Harz röthet Lackmuspapier, und ist zum Theil und sparsam auflöslich in Wasser. Es kann seiner Säure auf doppeltem Wege beraubt werden; einer davon ist Digestion mit kohlensaurem Baryt und Wasser, wodurch das kohlensaure Salz zersetzt wird und das Wasser eine grüne Auflösung bildet mit allen eigenthümlichen Merkmalen der Galle; ein anderer Weg ist: Auflösung in Alkohol, Digestion dieser Auflösung mit kohlensaurem Kali, oder kohlensaurem Kalk, bis sie nicht mehr Lackmuspapier röthet und Verdunstung derselben bis zur Trockenheit. Auf beiden Wegen wird man die reine ¹⁾, gallige Materie erhalten.

Diese eigenthümliche Materie, wenn sie rein ist, zeigt sich der ganzen getrockneten Galle vollkommen vergleichbar. Als in Alkohol löslich, möchte man sie auch für auflöslich in Aether halten, aber das ist nicht der Fall; denn der Aether ändert sie blos in eine sehr übelriechende fettwachsartige Materie um, ganz so wie er auf den Eiweissstoff des Blutes wirkt. Ein Umstand bei dieser galligen Materie setzte mich in Verwunderung, nämlich dass sie kein Ammoniak gibt bei Zersetzung durch Destillation. Sie enthält also kein Stickgas. Auch die Galle enthält kein Ammoniak. Dass Berzelius hier in einem bedeutenden Irrthum befangen war geht aus den späteren Untersuchungen genügend hervor.

Während demnach Berzelius den von ihm in der Galle angenommenen eigenthümlichen Gallenstoff für eiweissartig zu hal-

1) D. h. auf jenem Wege in Verbindung mit Baryt und auf diesem in Verbindung mit Kali oder Kalk.

ten geneigt war, zeigte er dagegen, dass die von früheren Chemikern in der Galle für Eiweissstoff gehaltene Materie nichts Anderes sei als Gallenblasenschleim. Denn diese Materie wurde durch Essigsäure aus der Galle gefällt, während Eiweissstoff in Essigsäure auflöslich ist. Auch bemerkte Berzelius dass die Galle nicht getrübt wurde durch blausaures Kali, oder durch Gerbestoff nach Entfernung des durch Essigsäure bewirkten Niederschlags. Als entscheidend aber dass jenes vermeintliche Eiweiss der Galle lediglich thierischer Schleim sei führt er folgenden Versuch an: man vermische etwas Galle mit sehr schwacher Schwefelsäure, trockne auf einem Filtrum den entstandenen gelben Niederschlag und digerire dann denselben mit einer zur Sättigung hinreichenden Menge kohlensauren Natrons und mit Wasser, der Niederschlag wird dann umgewandelt werden zu einem mehr oder minder zähen Schleim, je nachdem mehr oder weniger Wasser angewandt wurde ¹⁾).

Die Resultate, welche Berzelius bei einer Zerlegung der Galle erhielt, waren folgende:

Wasser	907,4
Gallenstoff	80,0
Gallenblasenschleim	3,0
Alkalien und Salze	9,6
	10000,0

Ziemlich übereinstimmend mit den Untersuchungen von Berzelius waren auch die von Prout.

Untersuchungen von Gmelin.

Es verstrich nun ein Zeitraum von 20 Jahren ohne dass etwas Bedeutendes über die Galle geleistet wurde. Da erschien im Jahr 1826 eine sehr umfangreiche vieles Neue enthaltende Untersuchung von L. Gmelin ²⁾. Schon zuvor hatten Chevreul, Chevallier und Lassaigne Untersuchungen angestellt, deren Resultate den Angaben Thenards nahe kamen. Sie bestätigten namentlich das Vorkommen des Picromels, welche Substanz auch von Orfila, Langier und Cavenrou in menschlichen Gallen-

1) Journal f. Chem. u. Phys. von Schweigger Bd. X. p. 501.

2) Die Verdauung nach Versuchen von F. Tiedemann u. G. Gmelin I. pag. 42 u. f.

steinen gefunden wurde. Wie Thenard stellte auch Gmelin als die beiden Hauptbestandtheile der Galle das *Picromel*, von ihm *Gallensüss* genannt, und das *Gallenharz* dar. Ausserdem aber entdeckte er zwei neue Stoffe, die *Cholsäure* und das *Taurin*. Ferner stellte er aus der Galle selbst das schon in den Gallensteinen gefundene *Gallenfett* dar und wiess das Dasein eines eigenthümlichen *Farbestoffs* in der Galle nach, ohne diesen jedoch für sich darzustellen. Endlich erforschte er auch auf das sorgfältigste die in der Galle vorkommenden Salze und Thierstoffe von denen er eine weit grössere Anzahl als Thenard entdeckte.

Im Ganzen fand er in der Ochsen-galle 23 Stoffe:

1. Ein riechendes bei der Destillation übergehendes Princip.
2. Gallenfett.
3. Gallenharz.
4. Taurin.
5. Picromel.
6. Farbestoff.
7. Eine stickstoffreiche leicht in Wasser, nicht in kaltem aber in heissem Weingeist lösliche Materie.
8. Eine nicht in Wasser aber in heissem Weingeist lösliche thierische Materie, (Gliadin?)
9. Eine in Wasser und Weingeist lösliche, durch Galläpfel-tinctur fällbare Materie. (Osmazom)
10. Eine Materie, welche beim Erhitzen einen Harngeruch verbreitet.
11. Eine in Wasser nicht in Weingeist lösliche, durch Säuren fällbare Materie. (Käsestoff, vielleicht mit Speichelstoff?)
12. Schleim.
13. Doppelt kohlensaures Ammoniak.
14. Talgsaures Natron.
15. Oelsaures Natron.
16. Essigsaures Natron.
17. Cholsaures Natron.
18. Doppelt kohlensaures Natron.
19. Phosphorsaures Natron.
20. Schwefelsaures Natron (nebst wenig Kali).
21. Chlornatrium.
22. Phosphorsäuren Kalk.

23. Wasser und zwar 91,51 Procent.

Wir wollen nun die der Galle eigenthümlichen Stoffe nach Gmelin näher erörtern und dann das Verfahren angeben wie Gmelin sie darstellte.

1. *Picromel, Gallensüss.* Dieser Körper stimmte in folgenden Eigenschaften mit dem von Thenard dargestellten überein. Beide Materien waren süß, farblos (?), stickstoffhaltig, luftbeständig, nicht der Weingährung fähig, sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, und wurden aus ihrer wässerigen Lösung durch Salpetersäure, aber nicht durch die meisten übrigen Reagentien gefällt. Das von Gmelin dargestellte Picromel war unempfindlich gegen Jod, Chlor, Vitriolöl, concentrirte Salzsäure, Alaun, salzsaures Zinn, Bleizucker, Eisen und Kupfervitriol, salzsaures Eisenoxyd und Quecksilberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, Essigsäure, Galläpfeltinctur, blaue und rothe Lackmustinctur. Nur Bleiessig bewirkte darin eine schwache Trübung, die aber Gmelin für zufällig hält. Die wässerige Lösung des Gallensüss war wie die des Picromel von Thenard im Stande Gallenharz aufzulösen. Dagegen fanden sich folgende Verschiedenheiten:

1) das Picromel von Thenard hatte das Ansehn und die Consistenz des dicken Terpentins, während das von Gmelin dargestellte undurchsichtig und aus krystallinischen Krümmchen¹⁾ zusammengesetzt war;

2) das Picromel von Thenard gab bei der trocknen Destillation kein oder nur sehr wenig kohlensaures Ammoniak, das von Gmelin dagegen viel;

3) Thenard's Picromel wurde in der Kälte durch Eisensalze, Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, Gmelins Picromel blieb bei Zusatz dieser Reagentien klar und nur Bleiessig bewirkte darin eine schwache Trübung.

Nach Gmelin lassen sich diese Verschiedenheiten jedoch erklären, wenn man annimmt, dass Thenards Picromel eine Verbindung von Gallensüss mit ein wenig Harz ist. Denn

1) Die krystallinischen Krümmchen in Gmelins Picromel, sind jedoch schwerlich etwas Charakteristisches. Sie kommen wie Berzelius gewiss sehr richtig bemerkt von beigemischtem Essigsauren Natron. Ueberhaupt hat Gmelin soviel ich weiss ein von Natron völlig freies Picromel noch nicht dargestellt.

da dieses bei der trocknen Destillation viel freie Essigsäure liefert, so musste diese das aus dem Gallensüss erzeugte Ammoniak ganz oder grösstentheils sättigen. Fügte Gmelin zu dem von ihm dargestellten Gallensüss etwas Harz so erhielt er in der That einen Körper von terpentinartigem Ansehen, welcher die Eigenschaft besass durch einige Säuren und Bleiessig gefällt zu werden.

Nach allem diesem hielt sich daher Gmelin berechtigt, sein Gallensüss als reines Picromel (abgesehen von einer Verunreinigung durch essigsaures Natron), Thenards Picromel aber als ein solches zu betrachten, dem noch etwas Harz beigemischt sei.

2 Gallenharz. Dasselbe war blassbraun, durchsichtig, in der Kälte spröde und sehr zerreiblich; bei mässiger Wärme erweichte es sich und liess sich in lange Fäden ausziehen; etwas unter dem Siedepunct des Wassers kam es in unvollkommenen etwas darüber in vollkommenen Fluss. An der Luft über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, blähte es sich auf, verbrannte mit lebhafter russender Flamme und hinterliess wenige schwammige leicht verbrennliche Kohle, dann eine Spur von Asche. Bei der trocknen Destillation lieferte es brenzliches Oel und eine sehr saure wässerige Flüssigkeit, welche nur eine Spur von Ammoniak aber keine Salzsäure enthielt. Kalte Salpetersäure zerfrass das Harz zu einer gelben zähen aufgeblähten Masse, die sich nur bei längerem Kochen mit der Säure völlig darin löste. Die blassgelbe Lösung trübte sich mit Wasser und setzte grosse weisse Flocken ab. In kaltem Vitriolöl löste sich das Harz langsam aber vollständig auf. Die dickflüssige gelblichbraune Auflösung gab mit Wasser sehr dicke bräunlich gelbe Flocken und eine farblose Flüssigkeit. In reinem und kohlensaurem Ammoniak löste sich das Harz leicht mit blassbrauner Farbe, Salzsäure macht diese Lösung gerinnen. Brachte man wenig Harz in viel concentrirtes wässeriges Kali so löste es sich nur wenig auf, und verwandelte sich in eine braune durchsichtige dickliche Flüssigkeit (Harzseife), welche sich nach dem Abgiessen des darüber stehenden wässerigen Kalis leicht in Wasser löste; diese Lösung war blassgelb, schmeckte alkalisch und ein wenig bitter und wurde sowohl durch concentrirtes Kali als durch Säure gefällt. In Weingeist löste sich das Harz sehr leicht mit blassbrauner Farbe. Die Auflösung schmeckte deutlich bitter und wurde durch Wasser gefällt. Weingeist freier Aether löste nur sehr wenig Harz, gewöhnlicher Aether etwas mehr.

3. Cholsäure. Sehr feine nadelförmige Krystalle von weisser Farbe, auf dem Filter getrocknet und gepresst mit einem der Seide ähnlichen Glanz ¹⁾, von süssem und ein wenig scharfen Geschmack. Schmilzt im Feuer zu einer erst gelben dann braunen Flüssigkeit ²⁾, bläht sich dann mässig auf, verbreitet zuerst den Geruch des verbrannten Horns, dann einen mehr gewürzhaf-ten Geruch, verbrennt mit lebhafter rüssender Flamme und hinterlässt wenig leicht verbrennliche Kohle nebst einer Spur von Asche. Gibt bei trockner Destillation viel braunes brenzliches Oel und eine blassgelbe, wässerige Flüssigkeit die stark Curcuma röthet. In kaltem Wasser ist die Cholsäure fast unlöslich ein wenig mehr in heissem. Die wässerige Lösung ist farblos, röthet stark Lackmus und zeigt keine Art Reaction mit Mineralsäuren, Bleizucker, salzsaurem Zinn, salzsaurem Eisenoxyd, Kupfervitriol, Sublimat, salpetersaurem Quecksilberoxydul salpetersaurem Silberoxyd und Galläpfeltinktur. Nur der Bleiessig gab einige Trübung. Rauchende Salpetersäure löste die Cholsäure sehr leicht und reichlich unter starker Gasentwicklung und Erhitzung auf. Die gelbe Lösung setzt beim Erkalten nichts ab; erzeugt im Wasser weisse Flocken, und mit Ammoniak einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss desselben löst, ohne dass jetzt Kalkwasser gefällt wurde. Auch in Vitriolöl löste sie sich sehr schnell und in Menge, beim Erhitzen wird diese Lösung gelbbraun, setzt einige braune Theilchen ab, und wird dann durch Wasser in grossen gelbweissen Flocken gefällt. Kaltes wässeriges Ammoniak nahm die Cholsäure reichlich auf und bildete bei hinreichender Menge damit eine farblose nicht mehr nach Ammoniak riechende Lösung, welche nach dem Abdampfen eine fast farblose durchsichtige gummiartige sehr süsse Lackmus schwach röthende Masse hinterlies. Diese löste sich vollständig in Wasser, entwickelte mit Kali Ammoniak und gab mit stärkeren Säuren grosse käsige weisse Flocken. Eben so schnell und reichlich

1) Ich habe die Cholsäure einmal sehr schön in der Form von federartig verbundenen Nadeln erhalten wobei ihr seidenartiger Glanz sehr bemerkenswerth war.

2) Als ich die weingeistige Lösung der Cholsäuren über ganz schwachem Feuer verdunsten liess, erhielt ich eine sehr hellgelbe klebrige in lange Fäden ziehbare Flüssigkeit. Erkalte stellte sie eine durchscheinende harzartige leicht zu pulvernde Masse dar, war in Weingeist vollkommen auflöslich und wurde durch Wasser daraus niedergeschlagen.

wurde die Cholsäure unter deutlichem Aufbrausen in wässerigem kohlensaurem Natron gelöst. Die Cholsäure ist demnach eine stickstoffhaltige organische Säure, die sich von den bis jetzt bekannten wesentlich unterscheidet. Ihr Stickstoffgehalt beträgt nach Gmelin 3 proCt.

4. *Taurin*. Zuerst von Gmelin Gallenasparagin genannt, wegen einiger Aehnlichkeit mit dem von Vauquelin und Robiquet entdeckten Asparagin, zeigt folgende Eigenschaften. Es stellt grosse durchsichtige farblose unregelmässig sechsseitige mit 4 oder 6 Flächen zugespitzte Säulen dar. Auf hiesigem Laboratorium befindet sich ein Taurinkrystall von etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge, und einem halben Zoll Breite. Als Grundform derselben kann man eine grade rhombische Säule mit Seitenkanten von $111^{\circ} 44'$ und von $68^{\circ} 16'$ annehmen; an den stumpfen Seitenkanten abgestumpft mit 4 Flächen zugespitzt, welche auf die vier primitiven Seitenflächen grade aufgesetzt sind; auch zeigt sich an dieser Pyramide häufig die P Fläche. Häufig sind auch diejenigen zwei Kanten der Pyramide, welche der scharfen Seitenkante entsprechen, abgestumpft, so wie die zwei Ecken der Pyramide, welche den zwei stumpfen Seitenkanten entsprechen. Die Krystalle krachen zwischen den Zähnen, und haben einen frischen übrigens weder süssen noch salzigen oder sonst ausgezeichneten Geschmack. Weder auf blaue noch rothe Lackmustinctur zeigen sie eine Wirkung. Sind luftbeständig, sogar in der Hitze des Wasserbades. In offenem Feuer kommen sie in einen dicklichen Fluss, werden bräunlich, blähen sich auf, und entwickeln einen süsslich brenzlichen Geruch, welcher dem des verbrannten Indigs gleicht, nur etwas stechender ist, und hinterlassen eine aufgeblähte, leicht und ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Bei trockner Destillation liefern sie unter Schmelzung, Bräunung und Aufblähen viel dickes braunes brenzliches Oel, und wenige farblose wässerige Flüssigkeit, welche süsslich brenzlich riecht, Lackmus stark röthet, mit Kali viel Ammoniak entwickelt und das salzsaure Eisenoxyd röthet. Es enthält demnach das Taurin eine mässige Menge Stickstoff¹⁾.

1) Ueber die Analyse des Taurins siehe weiter unten die Abhandlung von Demarcay und den darüber abgefassten Bericht von Dumas und Pelouce.

Die Krystalle lösen sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure ohne Erhitzung oder Aufbrausen. Beim Abdampfen lässt die Säure die Krystalle unverändert zurück. In kaltem Vitriolöl lösen sie sich zu einer blassbraunen klaren dicklichen Flüssigkeit. Bei 12° C. lösen sie sich in 15,5 Wasser leichter in siedendem. Die wässerige Lösung zeigt keine besondere Reaction mit Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Kali, Kalkwasser, Alaun, salzsaurem Zinn, salzsaurem Eisenoxyd, Kupfervitriol, Sublimat, salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silber; nur wurde letzteres Gemisch am Lichte nach einigen Tagen bräunlichroth und setzte einige Flocken ab. In absolutem Weingeist ist das Taurin fast unlöslich. Weingeist von 36° B. löst bei 12° C. nur $\frac{1}{513}$ auf.

5. Gallenfett, Cholesterin Bildet beim Krystallisiren zart-anzufühlende, weisse perlgänzende Blättchen. Gesteht nach dem Schmelzen zu einer blätterigen, strahligen, glänzenden, durchsichtigen Masse, welche leicht zu Pulver gerieben werden kann, das sich gern selbst an glatte Körper anhängt. Ist leichter als Wasser. Schmilzt bei 137° und lässt sich bei abgehaltener Luft fast ohne Zersetzung destilliren. Geschmolzen bildet es ein farbloses ziemlich dünnes Oel. Es scheint Krystallwasser zu enthalten. Gmelin erhielt im Wasserbad einen Gewichtsverlust von 5,1 Procent. Hierbei erlitten die Krystalle jedoch keine merkliche Veränderung, weshalb Gmelin das Wasser für hygroskopisch aufgenommenes zu halten geneigt ist. Das Gallenfett lässt sich nicht mit Alkalien verseifen.

In kaltem Weingeist ist es wenig löslich aber sehr leicht in kochendem. Es löst sich auch leicht in Aether in erhitztem Holzgeist und fetten Oelen.

6. Gallenfarbstoff. Gmelin wies die Existenz eines eigenthümlichen färbenden Stoffs in der Galle nach ohne diesen jedoch für sich darzustellen. Doch wusste Gmelin schon, dass Baryt sich mit dem Farbestoff der Galle verbindet, und dass Weingeist diesen Farbstoff dem Baryt nicht entzieht.

Gmelin zeigte, dass die im frischen Zustand gelb gefärbte Galle sich durch Säuren nur bei Luftzutritt grün färbt, und dass die grüne Färbung nicht von der Säure, sondern von absorbirtem Sauerstoff herrührt. Die augenblickliche Färbung der Galle durch Salpetersäure kommt nach Gmelin auch nur daher, weil die

Salpetersäure selbst den zur Farbenveränderung nöthigen Sauerstoff liefert. Alle Arten von Galle färbten sich durch Salpetersäure erst grün, dann blau, dann violett, dann roth, und zwar bei hinreichender Säure innerhalb weniger Secunden. Später aber wird die rothe Farbe zerstört und die Flüssigkeit erscheint gelb.

Gmelin's Verfahren zur Darstellung der von ihm in der Galle gefundenen Stoffe.¹⁾

Zur Trockne verdampfte Galle, wurde mit Weingeist von 36° B. ausgezogen, wobei Gallenblasenschleim und einige andere Stoffe ungelöst zurückblieben.

Das Ungelöstbleibende wurde wieder mit Wasser ausgekocht. Der nicht in kochendem Wasser lösliche Theil war Gallenblasenschleim, der getrocknet wurde. Verbrannt gab er 8 Procent Asche, die vorzugsweise aus phosphorsaurem Kalk bestand. In dem durch kochend Wasser Gelösten glaubte Gmelin ausser einigen eigenthümlichen nicht näher benannten Materien *Käsestoff* und vielleicht auch *Speichelstoff* zu finden²⁾.

Die von Schleim befreite concentrirte weingeistige Lösung der Galle wurde wiederholt mit Aether behandelt, welcher Gallenfett und Oelsäure auszog. Das weingeistige Extract der Galle wurde darauf in viel Wasser gelöst, und so lange mit Bleizuckerlösung versetzt, als diese einen Niederschlag bewirkte. Die Flüssigkeit wurde von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit Bleiessig versetzt, welcher einen neuen wiewohl geringeren Niederschlag hervorbrachte. Gmelin hatte demnach zwei Niederschläge aus der Galle, einen durch Bleizucker und einen durch Bleiessig und ausserdem eine von diesen Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit.

Der erste Niederschlag war bräunlich, grünlich, weiss und

1) Wo und wie die einzelnen von Gmelin in der Galle gefundenen Salze entdeckt wurden übergehe ich dabei.

2) Berzelius sagt in Bezug hierauf „es ist gewiss nicht richtig Materien mit dem Namen bekannter Thierstoffe, mit denen sie doch nicht identisch sind, aus dem Grunde zu belegen, weil sie sich ihnen in gewissen Fällen gleich verhalten.“ Lehrb. d. Chem. Bd. 9. dritte Aufl. p. 290. und an einer anderen Stelle sagt er: „sie sind offenbar nichts anderes, als Producte der Metamorphose, gleichwie die entsprechenden, welche aus Albumin, Sibrin u. s. w. erhalten werden.“ Annal. d. Chem. u. Pharm. von Woehler u. Liebig Bd. 43 p. 60.

besass die Zähigkeit eines Extracts¹⁾. Der zweite Niederschlag war weiss, undurchsichtig und zäher als Terpentin²⁾.

1. Der erste Niederschlag wurde in einem Gemisch aus Wasser und Essig vertheilt³⁾ und darauf so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet als dieser noch absorhirt wurde. Nachdem dann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde letzteres noch mit kochendem Weingeist ausgezogen⁴⁾. Die so erhaltene wässerige und weingeistige Flüssigkeit wurde, jede in einem besonderen Gefäss abgedampft. Hierbei schied sich aus der *weingeistigen* Flüssigkeit, die zuvor mit Wasser verdünnt worden war, ein Harz ab, und ausserdem bildeten sich beim Erkalten viele feine weisse nadelförmige Krystalle. Diese wurden mit sammt der Flüssigkeit in der sie schwammen abgegossen und auf einem Filter gesammelt. Durch weiteres Abdampfen der Mutterlauge liessen sich noch mehr solcher Krystalle erhalten. Sie sind *Cholsäure*⁵⁾. Ausserdem enthielt die Mutterlauge ein Gemisch von Picromel mit etwas Gallenharz und Säure. Das oben erhaltene Harz wurde durch wiederholtes Behandeln mit heissem Weisser gereinigt, dann in wenig Weingeist gelöst und durch Aether daraus niedergeschlagen, wiewohl

1) Ich habe ihn immer ziemlich locker gefunden nur wenn man ihn mit warmem Wasser auswäscht wird er mehr oder weniger fest.

2) Ich fand ihn gelblich. Er hängt sich fest an, ist aber dennoch, wiewohl schwer, flüssig. Stürzt man das Gefäss, worin er enthalten ist um, so findet man ihn nach einiger Zeit an den Wänden heruntergeflossen. In Wasser lässt er sich wie eine Pflastermasse kneten. Um die erwähnten beiden Niederschläge und die daraus darstellbaren wesentlichen Producte zu erhalten, kann man auch frische Galle, so wie sie ist, zuerst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig fällen.

3) Ich habe um störende Einwirkungen zu vermeiden, dazu blosses Wasser angewandt. Man muss beim Durchströmen des Schwefelwasserstoffs nur recht tüchtig umschütteln.

4) Geht Schwefelblei mit durch das Filter, so habe ich die Flüssigkeit etwas erwärmt und einige Zeit stehen gelassen. Sie konnte dann klar filtrirt werden. Auch Zusatz von Weingeist macht sie klar.

5) Ich habe die in Wasser fast unlösliche Cholsäure in einem Fall aus dem Bleizuckerniederschlag als er in blossem Wasser zerlegt wurde, den noch erhalten. In einem anderen Fall, zertheilte ich den Niederschlag in einer Mischung von etwa 1 Theil Weingeist und 2 Thl. Wasser zerlegte ihn wie gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff, filtrirte und verdampfte sogleich zu einer ziemlichen Concentration. Die Flüssigkeit gab aber in einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt selbst nach zwei Tagen nur sehr wenig Cholsäure. Als ich aber darauf der Luft freien Zutritt gestattete, trat allmählig eine sehr reichliche Ablagerung von Cholsäure ein, und dauerte einen halben Tag lang fort.

nicht vollständig. Der so erhaltene Niederschlag löste sich nicht wieder vollständig in erhitztem Weingeist. Das darin Unlösliche war eine dem geronnenen Eiweiss ähnliche Materie. Aus dem was der Weingeist aufgelöst hatte, setzte sich nach dem Erkalten eine braune Materie ab, welches viele Aehnlichkeit mit dem Gliadin zeigte. Die von der braunen Materie getrennte weingeistige Lösung wurde mit Wasser verdünnt. Beim Abdampfen setzte sich ein blassbraunes durchsichtiges Harz mit den oben beschriebenen Eigenschaften ab. Die Flüssigkeit, aus der dieses Harz niedergefallen war, enthielt ausserdem ein Gemisch von Picromel mit Harz und Säure. Etwas Harz liess sich auch aus dem oben angewandten Aether erhalten, der ausserdem etwas Picromel und Talgsäure enthielt.

Die von dem Schwefelblei abfiltrirte *wässrige* Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen ein zähes braunes undurchsichtiges Extract, welches nicht bloss süss, sondern auch etwas zusammenziehend schmeckte. Beim Uebergiessen mit Wasser wurde es auf der Oberfläche weiss. In der Wärme wurde das Wasser milchig und entwickelte einen widrigen dem Meconium ähnlichen Geruch. Die milchige Flüssigkeit, wurde von den unaufgelöst bleibenden Harze, welches am meisten betrug abgegossen. Das Harz verhielt sich wie das beschriebene. In der davon abgegossenen milchigen Flüssigkeit fanden sich noch etwas Picromel, Harz, durch Galläpfeltinctur fällbare thierische Materie, Salzsäure, Schwefelsäure, und einige Salze¹⁾. Auch ein wenig Eisen liess sich darin entdecken, welches Gmelin jedoch von dem zum Füllen angewandten Bleizucker abzuleiten geneigt ist, da die Asche der Galle fast kein Eisen enthielt.

2. Der zweite Niederschlag aus der Galle, welcher durch Bleiessig bewirkt worden war, wurde wie der erste nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser ebenfalls in einem Gemisch von Essig und Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff verlegt²⁾. Die Flüssigkeit filtrirt und das zurückbleibende Schwefelblei wie beim ersten Niederschlag auch mit kochendem Weingeist ausgezogen.

1) Das Nähere hierüber siehe a. a. O. p. 51. u. f.

2) Es ist am zweckmässigsten diesen zweiten Niederschlag in schwachem Weingeist zu vertheilen. In blossem Wasser ist seine Zerlegung sehr schwierig.

Die weingeistige Flüssigkeit, gab beim Abdampfen ein gelblichbraunes, trübes, festes, körniges Extract. Mit Wasser gekocht schied es sich in eine Auflösung und in Harzflocken, welche durch das Filter ausgeschieden wurden. Die Auflösung liess nach dem Abdampfen einen blassbraunen Syrup, der in der Kälte körnig wurde. Möglichst ausgetrocknet und dann mit absolutem Weingeist behandelt, blieben einige Taurinkrystalle ungelöst zurück. Wieder abgedampft blieb ein blassbrauner Syrup von fadem Geruch und süßem Geschmack zurück. Ohne Zweifel ein Gemisch von viel Picromel mit wenig Säure und Harz.

Die zuerst vom Schwefelblei abfiltrirte *wässerige* Flüssigkeit, zerfiel beim Abdampfen in eine braune zähe harzähnliche Masse und in wenig saure wässerige Flüssigkeit, woraus beim Erkalten viel Taurin ¹⁾ krystallisirte. Die Flüssigkeit abgegossen und weiter verdampft gab ausser einem braunen Extract noch mehr Krystalle. Die harzähnliche Masse mit den Taurinkrystallen wurde mit Wasser erwärmt, dieses löste die Krystalle und ein wenig von dem Harz milchig auf. Das Harz wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, und alle diese wässerigen Lösungen gesammelt. Um das Gallenharz jedoch im reinsten Zustand zu erhalten, wurde es in Weingeist gelöst, und diese Lösung mit einem grossen Ueberschuss von heissem Wasser vermischt. Der erhaltene Niederschlag abermals in Weingeist aufgelöst und wieder mit Wasser gefällt. Das niedergeschlagene Harz in der Wärme zusammengeschmolzen zeigte dann die oben erwähnten Eigenschaften.

Die vom Harz getrennte wässerige Flüssigkeit nebst den verschiedenen Waschwassern wurde bis auf wenig verdampft. Sie zerfiel dabei wieder in eine weiche blassbraune harzähnliche Masse und darüber stehende blassgelbe Flüssigkeit. Diese abgegossen und weiter verdampft setzte wieder Taurinkrystalle ab. Die harzähnliche Masse, mit Wasser behandelt, theilte sich in eine blassbraune Lösung und wirkliches Harz. Die blassbraune Lösung wieder verdampft zerfiel abermals in eine saure Flüssigkeit und eine harzähnliche Masse. Das Harz gereinigt hatte alle Eigen-

1) Das Taurin stellte Gmelin auch aus der Galle durch Kochen derselben mit Salzsäure dar. Ueber die Darstellung des Taurins mit Hülfe von Salzsäure vgl. weiter unten die Abhandlung von Demarçay.

schaften des Gallenharzes. Die Taurinkrystalle wurden durch Digestion mit Weingeist, Auflösen in Wasser und Krystallisiren von anhängendem Harz und Picromel befreit und gereinigt. Es blieb nun noch eine harzähnliche Masse und eine saure Mutterlauge übrig.

Die harzähnliche Masse bildete mit wenig Wasser eine klare syrupartige Lösung, welche an der Luft einige Krystalle absetzte; mit mehr Wasser wurde sie milchig, klärte sich aber beim Abdampfen wieder auf und setzte noch etwas Harz ab. Sie wurde möglichst ausgetrocknet und in absolutem Weingeist gelöst, wobei die noch darin befindlichen Taurinkrystalle zurückblieben. Die weingeistige Lösung liess nach dem Abdampfen eine dunkelbraune durchsichtige Masse zurück. Heisses Wasser nahm davon nur etwa $\frac{1}{3}$ auf, das darin nicht lösliche verhielt sich ganz wie Gallenharz. Die wässerige Flüssigkeit war milchig und gab beim Abdampfen eine durchsichtige Masse, aus welcher sich durch absoluten Weingeist wieder ein wenig Taurin abscheiden liess. Das nicht in absolutem Weingeist lösliche war ohne Zweifel wieder ein Gemisch von Picromel, Harz und Säure.

Die saure Mutterlauge gab beim Abdampfen und Erkalten noch mehrere Taurinkrystalle und setzte einige braune Flocken ab. Die übrige Flüssigkeit war braun und röthete stark Lackmus. Verdünnt bewirkte salpersaures Silber darin einen starken und Galläpfeltinctur einen schwachen Niederschlag. Sie enthielt einige Salze, freie Säure, Taurin, wenig Picromel und Harz und wahrscheinlich Osmazom oder etwas Aehnliches.

3. Die von den beiden Bleiniederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit, welche vorzugsweise das Picromel enthält, wurde durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Blei befreit, filtrirt und verdampft. Der zurückbleibende Syrup setzte beim Erkalten viele weisse Krümmchen ab, die auf einem Filter gesammelt wurden.

Die auf dem Filter gesammelte Materie wurde mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Druckpapier ausgepresst. Durch wiederholtes Auflösen in wenig heissem Wasser und Auspressen der beim Erkalten angeschossenen Masse wurde sie von essigsaurem Natron grösstentheils befreit. Ihre Auflösung in wenig heissem Wasser gestand beim Erkalten zu einer bräunlich-weissen, undurchsichtigen weichen Masse, von runzlicher warzenförmiger Oberfläche. Im Innern zeigte sie sich aus klei-

nen krystallinischen Körnchen zusammengesetzt, zwischen denen sich feine Nadeln von essigsaurem Natron befanden. Sie war selbst in der Wärme geruchlos von sehr starkem anhaltend süßem Geschmack, dem eine Spur von bitter beigemischt war und am meisten dem des succ. liq. gleich. Es war Picromel mit den übrigen oben beschriebenen Eigenschaften.

Der vom Picromel durch das Filter getrennte Syrup war ein Gemisch von Picromel, Essigsäure, essigsaurem Natron und Kali und wenig anderen Salzen.

Auf ähnliche Art, wie die Ochsen-galle untersuchte Gmelin auch die Galle des *Hundes* und des *Menschen*.

In der Galle des *Hundes* fand er:

1. Ein riechendes Princip,
2. Gallenfett,
3. Wahrscheinlich Harz, doch sehr wenig,
4. Picromel,
5. Viel Farbestoff,
6. Eine Materie, die aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten niederfiel. (Gliadin?)
7. Speichelstoff, oder eine ähnliche Materie,
8. Schleim,
9. Wahrscheinlich Talg und ölsaures Kali.
10. Essigsaures, phosphorsaures, schwefelsaures und salzsaures Natron.
11. Phosphorsauren Kalk.

In der *menschlichen* Galle fand er:

Gallenfett, Harz, Picromel und Oelsäure. Der nicht in Weingeist lösliche Theil enthielt ausser Schleim eine grosse Menge einer im Wasser löslichen Materie. Ausserdem enthielt die Galle auch Farbestoff und ohne Zweifel noch mehrere andere Stoffe. Nach Taurin wurde nicht gesucht.

Untersuchungen von Fromherz und Gugert.

Ein Jahr nach Gmelin's Untersuchungen erschien eine nach derselben Methode angestellte Untersuchung menschlicher Galle von Fromherz und Gugert¹⁾.

Sie bestätigten im Allgemeinen die Beobachtungen Gmelins und gestanden die Unrichtigkeit der von Berzelius aufgestellten Ansicht ein. Die von ihnen untersuchte Galle enthielt folgende Stoffe:

1. Schleim,
2. Gallenfarbstoff,
3. Speichelstoff,
4. Käsestoff,
5. Brauner extractiver Farbstoff (Osmazom),
6. Gallenfett,
7. Gallensüss,
8. Gallenharz,
9. Cholsaures Natron,
10. Oelsaures Natron,
11. Phosphorsaures Natron,
12. Salzsäures Natron, viel,
13. Schwefelsaures Natron, wenig,
14. Kalisalze, sehr wenig,
15. Schwefelsäure,
16. Kohlen- und saurer (vielleicht organischsaurer) Kalk, wenig
17. Wasser 90 Procent.

Fromherz und Gugert untersuchten zuerst die Galle aus vier menschlichen Leichen deren Leber vollkommen gesund war. Diese wurde zur Syrupsdicke abgedampft und hierauf mit kochendem Alkohol von 0,847 ausgezogen. Hierbei blieben der Gallenblasenschleim und sicherlich auch einige Salze der Galle unlöslich zurück, während sich die eigentliche Galle vollkommen auflöste.

I.

Der ungelöst bleibende *Rückstand* wurde mit kochendem Wasser bis zur Erschöpfung behandelt. Ein Theil des Rückstandes

1) Journal f. Chem. u. Phys. von Schweigger Bd. 50. Halle 1827. pag. 68.

löste sich hierbei wieder auf, ein anderer blieb ungelöst zurück. Das durch kochend Wasser Nichtauflösliche wurde theils mit Essigsäure in gelinder Wärme so lange behandelt als diese sich noch färbte, theils im Platintippel eingeäschert.

Das Eingeäscherte gab phosphorsauren Kalk mit wenig schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk.

Das durch Essigsäure Ausgezogene hatte eine dunkelgrüne Farbe und gab mit Salpetersäure versetzt, die bekannten Reactionen des Gallenfarbstoffs, durch Ammoniak neutralisirt färbte es sich braun. Die Flüssigkeit war somit eine Verbindung des Farbstoffs mit Essigsäure. Um diesen rein abzuscheiden wurde vorsichtig zur Trockne verdampft. Es blieb eine dunkelgrüne Masse, welche aber noch sehr sauer reagierte. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigte sich der letzte Antheil Essigsäure, und der Rückstand wurde braun. Salpetersäure bewirkte in diesem die eigenthümlichen Farbenveränderungen nur noch undeutlich. Es hatte sich demnach durch das Erhitzen der Farbestoff verändert.

Das durch Essigsäure nicht Gelöste wurde nach dem Auswaschen als reiner Gallenblasenschleim erkannt. Getrocknet hatte dieser weder Geruch noch Geschmack, war unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, lieferte in der Hitze Ammoniakhaltige Producte. In Aetzkali und Ammoniak löste er sich mit braungelber Farbe; die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde von Gallusaufguss reichlich schmutzigweiss gefällt, Säuren aber bewirkten keinen Niederschlag. Aus diesem letzten Umstand schlossen Fromherz und Gugert, dass der Schleim kein Eiweiss enthielt.

Das durch kochend Wasser Ausgezogene wurde zur Trockne verdampft, und hierauf abermals mit kochendem Alkohol behandelt. Dieser färbte sich dunkelgelb; es waren demnach bei der ersten Behandlung der Galle mit Weingeist nicht alle darin lösliche Theile aufgenommen worden, vielleicht wegen der einhüllenden Wirkung des Schleims.

Das noch nach dieser abermaligen Behandlung mit kochendem Alkohol Zurückbleibende, wieder in kochendem Wasser gelöst, bildete eine lichtgelbe, etwas trübe, schleimige leicht schäumende Flüssigkeit, welche alle Charaktere des Speichelstoffs besass. (?) Von Säuren wurde sie nicht im mindesten gefällt, sie enthielt folglich keinen Käsestoff.

Das durch den kochenden Alkohol Ausgezogene setzte beim

Erkalten weisse Flocken ab, welche sich wie Käsestoff verhielten. Die Flüssigkeit wurde durch Filtriren davon befreit, zur Trockne verdampft und mit kaltem Aether ausgezogen. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten glänzende Schüppchen von Gallenfett. Der im Aether unlösliche Theil wurde in Wasser gelöst und mit drittel essigsaurem Blei gefällt. Die nicht weiter fällbare Flüssigkeit von ihrem Bleigehalt durch Schwefelwasserstoff befreit gab beim Verdampfen Gallensüss mit essigsaurem Natron und etwas essigsaurem Kali.

Der Niederschlag wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Schwefelblei zog kochender Alkohol, Gallenharz und braunen extractiven Farbestoff. Die Flüssigkeit über dem Schwefelblei enthielt denselben Farbestoff mit freier Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure.

II.

Die in Alkohol gelöste Galle einige Tage ruhig hingestellt bildete einen schwachen Bodensatz. Aus diesem zog Aether etwas Gallenfett. Das übrige in Wasser gelöst besass eine braune Färbung, und einen schwach süsslichen Geschmack, ohne Zweifel von Gallensüss herrührend. Salpetersäure brachte darin die Reactionen des Gallenfarbstoffs hervor, jedoch nicht deutlicher als in der Galle selbst, weshalb F. und G. glaubten dass diese Lösung ausser Gallenfarbstoff noch braunen extractiven Farbestoff (Osmazom) enthielt. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure färbten die Flüssigkeit grün und trübten sie zugleich, die Trübung verschwand bei Ueberschuss von Säure. Es befand sich in dem Bodensatz demnach auch eine geringe Menge Käsestoff.

Die vom Bodensatz abgegossene alkoholische Lösung der Galle wurde fast bis zur Trockne verdampft und nachdem Aether daraus Gallenfett ausgezogen, in Wasser gelöst. Diese Lösung durch drittelessigsaures Blei gefällt.

Die nicht weiter fällbare Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalt befreit zur Trockne verdampft gab Gallensüss mit essigsaurem Natron und ein wenig essigsaurem Kali.

Der bewirkte Bleiniederschlag wurde in Wasser dem einige

Tropfen Essigsäure beigelegt waren vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bis auf einen geringen Rückstand verdampft, setzte nach einiger Zeit viele weisse Körnchen ab, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen die Eigenschaften des von Gmelin beschriebenen reinen Picromels hatten. Die von dem Gallensüss abgegossene Flüssigkeit reagirte sauer von einem Gehalt an freier Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure. — Es krystallisirte daraus kein Taurin. Sie war braun von Farbe und hatte neben dem schwach sauren zugleich einen süsslichen Geschmack ohne Zweifel von noch gelöstem Gallensüss. Abgesehen von diesen Beimengungen verhielt sich diese braune Substanz wie ein extractiver Farbestoff (Osmazom). Vielleicht enthielt sie auch etwas Gallenharz. Salpetersäure zeigte keinen Gallenfarbstoff an.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Schwefelblei wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Auszug zur Trockne verdampft und das darauf zurückbleibende mit heissem Wasser behandelt. Das dadurch Gelöste wurde durch Salzsäure voluminös weiss niedergeschlagen. Der erhaltene Niederschlag besass die wesentlichen Charaktere von Gmelin's Cholsäure. War aber nicht fähig zu krystallisiren und röthete in Wasser gelöst schwach Lackmus. Aus ihren Salzen gefällt setzte sich die Cholsäure als ein sehr zartes weisses Pulver ab. Aus ihrer alkoholischen Lösung konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Sie besass keinen Geruch und einen sehr süssen, nachher etwas scharfen und bitterlichen Geschmack. Sie schmolz noch nicht bei 100° C. und lieferte in der Hitze Stickstoff haltige Producte. In kaltem und kochendem Wasser löste sie sich sehr schwierig, die Lösung reagirte schwach sauer. Kalter und noch mehr kochender Alkohol löste die Säure leicht, und die heisse Lösung röthete stark Lackmus. Auch in Aether zeigte sie sich löslich. Mit der grössten Leichtigkeit wurde sie von Ammoniak und Aetzkali aufgenommen und neutralisirte diese Basen vollständig. Säuren brachten in diesen Lösungen reichlich weisse Niederschläge hervor. Die neutrale Verbindung mit Ammoniak fällte nicht die Salze von Kalk, Baryt, Bittererde, Eisenoxyd, Kupfer, Blei, Quecksilber und Silberoxyd.

Das nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszugs des

Schwefelbleies durch Wasser nicht Lösliche, wurde in Aether gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es setzten sich hierbei braune Flocken ab und theils eine weisse Haut, theils weisse nadelförmige Krystalle. Die braunen Flocken wurden zum Theil mechanisch zum Theil durch Auflösen in kaltem Alkohol getrennt. Sie hatten alle bekannten Charaktere eines Harzes und kamen überhaupt in den wesentlichen Eigenschaften mit dem von L. Gmelin aus der Ochsen-galle erhaltenen Gallenharz überein. — Der im kalten Wasser unlösliche Theil war ein Gemenge von Talgsäure mit wenig Oelsäure. — Bei der oben erwähnten Behandlung mit Aether blieb eine dunkelbraune Substanz zurück, die sich leicht in Wasser und in Weingeist löste. Die Lösungen reagirten neutral und wurden von einfach und drittel essigsau-rem Blei, von salpersurem Quecksilberoxydul und von salpeter-saurem Silber, nicht aber von Gallusaufguss gefällt. Salpeter-säure zeigte keinen Farbstoff an. Bei der trocknen Destillation lieferte diese Substanz kohlen-saures Ammoniak. F. u. G. hielten sie demnach für extraetiven Farbestoff (Osmazom).

Zur Bestimmung der in der Galle enthaltenen Salze äscher-ten F. u. G. die Galle einer anderen menschlichen Leiche ein, wobei sie jedoch auf Essigsäure und Ammoniak nicht untersuch-ten. Der Versuch zur Entdeckung des doppelt kohlen-sauren Na-trons missglückte.

Endlich untersuchten sie auch noch die Galle eines eben Hin-gerichteten. Sie fanden auch darin Gallenschleim, Gallenfarb-stoff, Gallenfett, Talgsäure, Gallensüss und Gallenharz.

Untersuchungen von Demarçay.

1838 wurde eine neue Untersuchung der Ochsen-galle durch Demarçay ¹⁾ bekannt. Demarçay stellte seine Untersuchun-gen zum grossen Theil unter Liebig's Leitung und in dessen Laboratorium an. Er kehrte wieder zu der früheren Ansicht von der seifenartigen Natur der Galle zurück und behauptete nach seinen Untersuchungen dass wenigstens $\frac{9}{10}$ von dem Gewicht der Galle eine wahre Natronseife bildeten, welche die übrigen Substanzen

1) Annal. de chimie et de phys. par M. M. Gay Lussac et Arago. Tome 67. p. 177. Annalen der Pharmacie von F. Woehler u. J. Liebig Bd. 27. p. 270.

der Galle deren Zahl wiewohl wechselnd doch immer sehr gering sei, in Auflösung erhielten. Den Gallenzucker erklärte er für unzerlegte Galle und die übrigen von Gmelin dargestellten Stoffe erklärte er für Zersetzungsproducte. Die Säure, welche nach ihm in Verbindung mit Natron den einzigen wesentlichen Bestandtheil der Galle ausmachte, nannte er *Choleinsäure* (*acide choleique*). Die Choleinsäure liess sich zersetzen:

1. in eine feste nicht stickstoffhaltige Materie (Gmelin's Gallenharz) die er *Choloidinsäure* nannte (*acide choloidique*),
2. in *Taurin* und
3. in eine in Aether lösliche Säure *Cholsäure* (*acide cholique*), welche er mit der von Gmelin dargestellten Cholsäure für identisch hielt, was jedoch nicht der Fall ist.

Die *Choleinsäure*, welche in Verbindung mit Natron, wenigstens $\frac{9}{10}$ der Galle ausmachen soll, ist trocken gelb, schwammig und leicht zu pulvern. Zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an. Reizt gepulvert die Respirationswege und hat einen bitteren Geschmack. Fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in Alkohol und löslich genug in Wasser um Gefässe, worin sie enthalten war, ohne Hülfe von Alkali auszuwaschen. Durch eine Säure aus der Galle abgeschieden ist sie leicht in Wasser löslich; diese Auflösung trübt sich sehr bald und setzt nach einigen Tagen den grösseren Theil der Choleinsäure in orangefarbenen Tröpfchen ab. Es bleibt aber eine hinreichende Menge aufgelöst so dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt und einen sehr bitteren Geschmack behält. Die Choleinsäure ist nicht flüchtig; sie zersetzt sich ohne überzudestilliren. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf, verbrennt mit starker russender Flamme und hinterlässt eine voluminöse leicht einzuäschernde Kohle. Trocken schmilzt sie erst bei $+120^{\circ}$ und bläht sich auf. Erst weit über $+200^{\circ}$ zersetzt sie sich.

Ihre Auflösungen röthen stark Lackmuspapier, zersetzen in der Kälte unter lebhaftem Aufbrausen die kohlensauren Alkalien und Erden, bilden aber nur saure Salze. Einmal von der Galle abgeschieden und künstlich an eine Base gebunden wird die Choleinsäure selbst von Essigsäure niedergeschlagen, die ohne Wirkung auf die Galle selbst ist ¹⁾. Säuren scheiden sie als ei-

1) Liebig bemerkt daher (Thierchemik p. 328.) sehr richtig: „die Galle

nen zuerst flockigen Niederschlag ab, der bald an den Wänden des Gefässes in klebrigen Klümpchen anhängt, und sich endlich auf dem Boden zu einer braunen halbfliessigen Masse sammelt.

Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen sie in Cholidinsäure und in Taurin. Salpetersäure, selbst verdünnte, zersetzt sie wie die Galle, es entwickelt sich Stickoxyd und es entsteht ein eigenthümlicher weisser Körper. Aetzende Alkalien zersetzen sie in Cholsäure und Ammoniak.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte die Säure folgende Resultate:

- I. 0,3585 gaben 0,826 Kohlensäure u. 0,292 Wasser.
- II. 0,365 — 0,841 — — 0,290 —
- III. 0,379 — 0,8715 — — 0,302 —

Zur Bestimmung des Stickstoffs wandte D. den Apparat von Gay-Lussac an, indem er das trockne, von Kohlensäure befreite Gas in eine graduirte Glocke, die mit der Verbrennungsröhre communicirte, treten liess.

- I. 0,418 Choleinsäure gaben 11,11 C. C. Stickgas (0,014 Gr.) bei 0° und 28 Zoll B.
- II. 0,430 gaben 10,74 C. C. Stickgas (0,014 Gr.) bei 0° und 28 Zoll B.

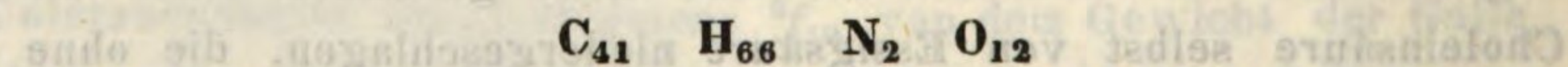
Das Atomengewicht der Choleinsäure wurde durch Verbrennen eines Natronsalzes bestimmt, dass dieselbe Zusammensetzung wie die Galle besass.

- I. 1,828 Salz geben 0,304 schwefelsaures Natron, das 0,132 Natron enthält, die in dem Salz mit 1,693 Choleinsäure verbunden sind. Das Aequivalent der Base verbindet sich also mit 5022,6 Säure.

- II. 1,852 Salz gaben 0,308 schwefelsaures Natron; hier-nach verbindet sich das Aequivalent der Base mit 5011,6 Säure.

- III. 1,581 Salz gaben 0,262 schwefelsaures Natron; hier-nach verbindet sich das Aequivalent der Base mit 5030,2 Säure.

Aus diesen drei Atomengewichts-Bestimmungen leitete D. für die Choleinsäure die Formel:



ist dennoch keineswegs als choleinsaures Natron zu betrachten, denn die Galle kann mit Pflanzensäuren ja selbst mit verdünnten Mineralsäuren vermischt werden ohne Trübung.“

ab, wonach man als Atomgewicht die Zahl 4922,727 erhält, was mit den analytischen Resultaten ziemlich übereinstimmt.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff .	63,818	63,707	63,568 — 63,662
Wasserstoff . .	9,054	8,821	8,854 — 8,365
Stickstoff . .	3,349	3,255	3,596
Sauerstoff			24,377

Die analysirte Säure enthielt noch eine Spur Schwefel.¹⁾ Um sich von der Identität des choleinsauren Natrons mit der Galle zu überzeugen, verbrannte D. diese, um das Atomgewicht der Säure direct zu bestimmen.

I. 2,1295 mit Alkohol behandelter und im leeren Raum über Schwefelsäure getrockneter Galle gaben 0,3505 schwefelsaures Natron = 0,152 Natron. Das Aequivalent des Natrons verbindet sich mit 5084,2 Säure.

II. 1,763 Galle gaben 0,291 schwefelsaures Natron = 0,126 Natron. Das Aequivalent der Säure ist hiernach 5078,5

III. 1,617 Galle gaben 0,267 schwefelsaures Natron = 0,116 Natron, das Aequivalent der Säure ist hiernach 5058,1.

Vergleicht man die durch Verbrennung des choleinsauren Natrons erhaltenen Zahlen -- 5022,4 — 5011,8 — 5030,2 mit den bei Verbrennung der Galle erhaltenen 5084,2 — 5078,5 — 5058,1, so lässt sich nicht leicht annehmen, dass sie von verschiedenen Substanzen herrühren.

Darstellung. Die Choleinsäure rein darzustellen ist schwierig²⁾. Es gibt zu ihrer Darstellung zwei Wege.

1. Man löst 10 Thle. vorher mit Alkohol³⁾ behandelter Galle in 100 Thle. Wasser, fügt dazu 2 Thle. Schwefelsäure, die mit 20 Thle. Wasser verdünnt ist, und verdampft in gelinder Wärme. Sobald sich die Flüssigkeit trübt, und sich auf der Oberfläche ölartige Tröpfchen zeigen, so lässt man sie erkalten und 8 — 10

1) Nach neueren Untersuchungen sogar sehr viel.

2) Demarçay fand bei jeder Darstellungsweise immer seine Choleinsäure natronhaltig; dieses so wie der Umstand, dass die wässerige Lösung der Choleinsäure nach einiger Zeit sich in orangefarbenen Tröpfchen grösstentheils auschied, hätte ihn auf die Vermuthung bringen müssen, dass er es hier nicht mit einem sondern mit zwei Körpern zu thun habe.

3) Demarçay stellte alle seine Versuche mit Galle an, welche im Wasserbade zur Trockne abgedampft war und woraus durch Alkohol 0,04 — 0,05 schleimiger Materie abgeschieden worden war.

Stunden stehen. Die Choleinsäure hat sich dann als ein grünes Magma abgeschieden, das die Consistenz des geronnenen Olivenöls besitzt. Man giesst die Flüssigkeit ab, filtrirt, um die Margarinsäure und das Cholesterin, welche oben aufschwimmen, abzuscheiden, und verdampft wieder, bis sich eine neue Quantität Säure abscheidet, welche man absetzen lässt. Auf diese Weise fährt man fort, bis die Auflösung auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens reducirt ist. Die mit etwas destillirtem Wasser gewaschenen Absätze werden gereinigt, in Alkohol aufgelöst und vorsichtig einige Tropfen Barytwasser zugesetzt, um die freie Schwefelsäure abzuscheiden. Die filtrirte und zur Syrupconsistenz verdampfte Auflösung wird mit Aether geschüttelt, welcher etwas Margarinsäure entzieht, die darin sein könnte; man giesst den Aether ab, verdampft so weit als möglich auf dem Wasserbad und bringt dann die mehr und mehr teigig gewordene Säure noch heiss unter die Luftpumpe und pumpt rasch aus. Wenn man dieses einige Mal wiederholt, so erhält man die trockne Choleinsäure als eine gelbe sehr schwammige und zerreibliche Masse. Auf diese Weise dargestellt enthält sie jedoch immer eine kleine (?) Menge Natron, Baryt und allen Farbstoff.

2. In 10 — 15 Thle. Wasser gelöste Galle wird durch überschüssiges neutrales essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Um den Niederschlag zu vermehren setzt man etwas Ammoniak zu. Der durch gelindes Erwärmen zusammengeschmolzene Niederschlag wird ausgewaschen und mit kochendem Alkohol ausgezogen, der ein saures Salz auflöst und ein basisches zurücklässt, verbunden mit Farbstoff. Die alkoholische Auflösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, hinterlässt nach dem Filtriren und Verdampfen ein braunes harzartiges Magma. Es wird in so wenig wie möglich Alkohol gelöst, zur Abscheidung von Margarinsäure und Cholesterin mit Aether geschüttelt, der Rückstand in kaltem schwachen Alkohol wieder aufgelöst, um den Schwefel abzuscheiden, der von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs an der Luft herührt, filtrirt und wie oben zur Trockne verdampft; die erhaltene Säure enthält immer etwas Schwefel, Natron und wahrscheinlich auch eine geringe Menge Margarinsäure.

Choleinsaure Salze. Die Choleinsäure verbindet sich mit Natron, Kali, Baryt, Kalk, Steontian, Bleioxyd, Silberoxyd und anderen Basen zu nicht krystallisirbaren Salzen. Es gibt darunter

basische neutrale und saure die mit alkalischer Base sind in Wasser und Weingeist löslich, die mit metallischer Base in Wasser fast unlöslich.

Salpetersaures Silberoxyd bildet mit choleinsaurem Natron einen weissen Niederschlag, der sich durch Waschen in basisches choleinsaures Silberoxyd verwandelt, dieses Salz gab nach dem Auswaschen und Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure, folgende analytische Resultate:

I. 1,662 gaben 0,565 Silber = 0,607 Silberoxyd, die im Salze mit 1,055 Säure verbunden waren. Das Atomgewicht ist hiernach 2522,9.

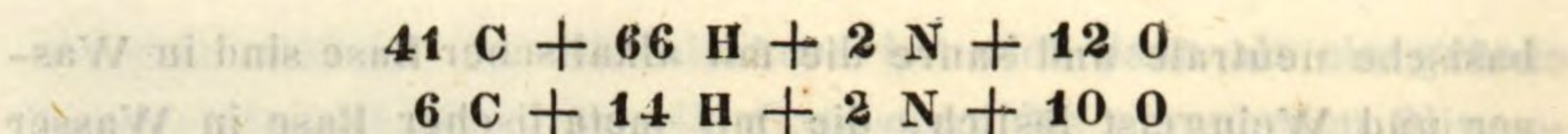
II. 1,857 gaben 0,629 Silber = 0,675 Silberoxyd, verbunden mit 1,182 Choleinsäure, deren Atomgewicht also 2541,9 ist. Multiplicirt man beide Zahlen mit 2, so erhält man für die erstere Analyse 5045,8 für die zweite 5083,8, was mit den bei Verbrennung des Natronsalzes erhaltenen Resultaten sehr gut übereinstimmt.

Zersetzungsproducte der Choleinsäure. 1. Choloidinsäure. Ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste nicht flüchtige Fettsäure; schmilzt erst über $+ 100^{\circ}$. Ist gelb, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack und leicht zerreiblich. In kochendem Wasser schmilzt sie zu einem braunen teigigen Magma. Sie ist in selbst schwachem Alkohol sehr löslich, wenig löslich in Wasser und fast unlöslich in Aether. Ihre Auflösungen röthen stark Pflanzenfarben, zersetzen in der Kälte kohlensaure Salze unter Aufbrausen und bilden damit in Alkohol wenig lösliche, saure Salze. Die Basen werden von der Choloidinsäure, obschon sie nur schwach ist, vollkommen neutralisirt. Säuren schlagen sie aus diesen Verbindungen in gelblichen Flocken nieder, die in der Wärme flüssig werden und sich vereinigen.

Bei ihrer Verbrennung mit Kupferoxyd ergaben sich folgende Zahlen:

I.	0,434	gaben	1,156	Kohlensäure	und	0,3745	Wasser
II.	0,3798	—	1,007	—	—	0,329	—
III.	0,3365	—	0,893	—	—	0,287	—

Wenn man von der Formel der Choleinsäure die des Taurins (S. w. u.) abzieht:



so bleibt $37 \text{ C} + 52 \text{ H} + 2 \text{ O}$ hierzu 4 Atome.
 Wasser = $8 + 4 \text{ O}$

gibt $37 \text{ C} + 60 \text{ H} + 6 \text{ O}$, was für das Atomgewicht der Choloidinsäure die Zahl 3802,509. und für 100 Thl. 74,3 Kohlenstoff und 9,8 Wasserstoff gibt. Dieses nähert sich den erhaltenen Zahlen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . .	73,522	— 73,301	— 73,156
Wasserstoff . .	9,577	— 9,511	— 9,477

Die durch Verbrennung der choloidinsauren Salze erhaltenen Resultate stimmen mit dieser Formel aber nicht überein. Es war Demarçay unmöglich in ihrer Zusammensetzung constante Salze mit Choloidinsäure zu erhalten. Alle Salze dieser Säure wurden durch Wasser so leicht in saure und basische Salze zersetzt, dass die Verbindungen der Choloidinsäure mit Bleioxyd, Baryt, Kupfer und Silberoxyd, die mit dem nämlichen Kalisalze präcipitirt wurden, abweichende Resultate gaben.

Darstellung. Die Choloidinsäure ist leicht darzustellen, enthält aber immer Natron. Man versetzt in 12 — 15 Thl. Wasser aufgelöste Galle mit überschüssiger Salzsäure, lässt die Flüssigkeit 3 — 4 Stunden sieden und dann erkalten. Die Choloidinsäure setzt sich dabei in Form einer festen Masse auf dem Boden des Gefässes ab. Man giesst die darüberstehende Flüssigkeit weg und schmilzt die Säure drei oder viermal mit kleinen Mengen destillirten Wassers, wodurch ihr der grösste Theil Salzsäure entzogen wird. Man zerreibt sie, und wäscht sie auf einem Filter so lange mit kaltem Wasser, als dieses noch Silberlösung trübt. Sie wird dann in etwas Alkohol aufgelöst, mit Aether digerirt, um Cholesterin und Margarinsäure abzuscheiden, und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die so bereitete Choloidinsäure enthält gewöhnlich eine Spur Chlornatrium wovon es unmöglich war sie zu befreien. Hätte Demarçay das in seiner Choloidinsäure enthaltene Natron genauer untersucht, so würde er wohl gefunden haben, dass es nicht alle an Chlor gebunden war.

2. Taurin. Die Eigenschaften desselben fand Demarçay

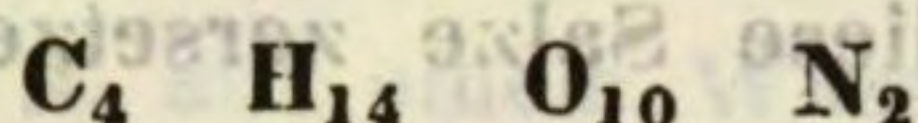
ganz so wie Gmelin sie geschildert. Er führt desshalb nur seine Analyse und Bereitung an.

I. 0,345 Taurin gaben 0,247 Kohlensäure u. 0,179 Wasser

II. 0,5085 — — 0,351 — — 0,2625 —

III. 0,405 — — 0,351 — — 0,204 —

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte es Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältniss wie 4: 1. Die hiernach berechnete Formel:



stimmt mit den Resultaten der Analyse überein;

Kohlenstoff 19,767 — 19,243 — 19,713 — 19,4

Wasserstoff 5,774 — 5,66 — 5,588 — 5,5

Stickstoff — — — — 11,2

Sauerstoff¹⁾ — — — — 63,6

Darstellung. Galle wurde mit Salzsäure so lange gekocht, bis die zuerst trüb gewordene Flüssigkeit sich wieder aufklärte. Man scheidet dann die gebildete Cholidinsäure durch Decantiren ab und verdampft bis das meiste Kochsalz heraus krystallisiert ist. Zu der Mutterlauge setzt man nun das 5 — 6 fache Volumen Alkohol und überlässt sie einige Zeit sich selbst. Das Taurin setzt sich fast alles in schönen krystallinischen Nadeln ab. Es reicht hin es abzufiltriren, mit Alkohol zu waschen und in kochendem Wasser wieder aufzulösen, um es rein zu erhalten.

3. Cholsäure. Stellt farblose und durchsichtige Krystalle dar, bisweilen sehr regelmässige Tetraeder, diese werden aber an der Luft undurchsichtig. In Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser. Die Auflösung röthet Lackmus, zersetzt kohlensaure Salze in der Kälte unter Aufbrausen und neutralisirt die Basen. Die aetherische Auflösung hinterlässt beim raschen Verdampfen einen fett anzufühlenden in Wasser unlöslichen, in Alkalien löslichen Rückstand; es ist also eine schwache Fettsäure. Sie ist nicht flüchtig und brennt mit einer stark russenden Flamme unter Zurücklassung eines beträchtlichen kohligen

1) Die Sauerstoffmenge ist bei dieser Analyse indessen viel zu hoch berechnet, da nach Redtenbacher das Taurin noch 16 Proc. Schwefel enthält. Statt 63,6 Sauerstoff muss es also heissen 47,6.

Platner, über die Galle.

Rückstandes. Ihr Geschmack ist sehr bitter aber weniger stark als der der Galle.

Die Salze dieser Säure sind von denen der Cholein- und Choloidinsäure völlig verschieden. Sie haben nicht, wie diese eine harzartige Consistenz, schmelzen nicht in kochendem Wasser und lassen sich leicht trocknen; sie sind aber schwierig im neutralen Zustande darzustellen. Das cholsaure Kali und Natron sind löslich, cholsaurer Kalk, Baryt, Zink, Kupfer und Silberoxyd sind unlöslich. Alle diese Salze zersetzen sich leicht in saure und basische Salze.

Darstellung. Gleiche Theile Galle und Kali in 2 Thl. Wasser gelöst werden gekocht und das verdampfende Wasser immer so weit ersetzt, als nöthig ist, um alles aufgelöst zu erhalten. Das Kochen muss mehrere Tage anhalten. Die braunen Klümpchen die sich beim Verdunsten absetzen, werden herausgenommen, abgetropft auf einem Filter gewaschen und in Wasser gelöst. Essigsäure schlägt aus der wässerigen Lösung weisse Flocken nieder, die auf der Oberfläche eine feste, schwammige, sehr zerreibliche Kruste bilden, wenn sich viel Choleinsäure zersetzt hat, im anderen Fall sind die Flocken braun, pechartig und es ist besser sie dann von neuem mit Kali zu behandeln.

Der Niederschlag wird auf dem Filter gewaschen, in Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach und nach bilden sich darin und auf der Oberfläche weisse, nadelförmige Krystalle. Wenn man eine gewisse Quantität davon hat, trennt man sie durch Abgiessen und wäscht sie mit kaltem Alkohol. Die Auflösung liefert noch weitere Portionen, zuletzt trennt sie sich aber in zwei Schichten: Die untere ist mahagonifarbig, dick und klebrig, es ist ein Gemenge von Choleinsäure und Cholsäure, die andere, klare und durchsichtige ist eine verdünnte Auflösung beider Säuren.

Die Krystalle werden in kochendem oder nur lauem Alkohol aufgelöst. Im ersten Fall bilden sich seidenartige Büschel von feinen durchsichtigen Nadeln, im anderen setzt sich die Säure beim Verdampfen an der Luft in Tetraedern ab, die bisweilen sehr regelmässig sind.¹⁾

Die Behauptung Demarçay's, dass die von Gmelin aus der Galle dargestellten Körper Zersetzungsproducte seien, grün-

1) Hier zeigt sich ein wesentlicher Unterschied von Gmelins Cholsäure, die aus Alkohol nicht krystallisirt.

deten sich auf die von ihm studirte Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Galle.

Wirkung der Säuren auf die Galle.

10 Thl. mit Alkohol behandelter Galle in 100 Thl. Wasser gelöst, wurden mit 10 Thl. Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich schwach, was Demarçay von einem Rückhalt schleimiger Materie ableitet. Verdampft man die filtrirte Auflösung in gelinder Wärme, z. B. auf einem Wasserbad in flacher Schaal, so bemerkt man bald eine dunkelgrüne öartige Materie, welche auf der Oberfläche schwimmt, und sich an den Wänden absetzt; die Flüssigkeit trübt sich schwach. Bis zur Hälfte abgedampft und sich selbst überlassen, wird sie nach einigen Stunden wieder durchsichtig, und setzt einen bouteillengrünen, durch Decantation leicht abzuschheidenden Körper ab. Weisse Flocken von Margarinsäure bedecken die Oberfläche der Auflösung.

Der Absatz (Choleinsäure) hat die Consistenz von gestandenem Olivenöl, einen sehr bitteren Geschmack, und dunkelgrüne Farbe; er ist völlig in Wasser löslich, aber die Auflösung trübt sich bald; bei Behandlung mit Aetzkali liefert er Ammoniak. Nach dem Schütteln mit kohlensaurem Baryt, bis zur vollkommenen Neutralisation der Salzsäure, besitzt er eine sehr deutliche und saure Reaction; auf dem Platinblech verbrannt, hinterlässt er eine voluminöse Kohle und eine alkalische Asche, von ätzendem Baryt herrührend. Die übrige Auflösung, durch Filtriren von der Margarinsäure getrennt, und von neuem auf die Hälfte verdampft, liefert eine neue Quantität der nämlichen Substanz, welche man auf dieselbe Weise, wie den ersten Absatz gewinnt.

Erhitzt man die übrige Flüssigkeit aber immer in kochendem Wasser und in einem Kolben, wo also die Verdampfung viel geringer und die Temperatur höher ist, so ändern sich die Producte da die Säure concentrirter geworden ist. Die grüne öartige Substanz scheidet sich zwar von der Flüssigkeit ab, aber nach und nach verdickt sie sich, wird braun, die Flüssigkeit wird milchig und eine magahonifarbne, fast schwarze Substanz setzt sich an den Wänden des Gefässes in grossen Tropfen oder halbflüssigen Blättchen ab, die beim Erkalten fest werden.

Dieser Körper besitzt absolut dieselben Eigenschaften wie das

Gallenharz von Gmelin; es ist fast in der Kälte fest, spröde, sehr zerreiblich von dichter Textur, mehr oder weniger dunkelbraun, von sehr bitterem Geschmack. In kaltem und heissem Wasser ist es unlöslich, in letzterem wird es flüssig, bleibt aber immer sehr dicht. Beim Erhitzen mit einer Auflösung von Kali verbindet es sich damit, ohne Ammoniak zu entwickeln. Die Verbindung schwimmt, auf dem überschüssigen Alkali, in Gestalt eines magahonifarbigen Magmas.

Beim Verdampfen der übrigen Auflösung erhält man eine neue Quantität dieses Körpers, dann eine reichliche Krystallisation von Kochsalz, und zuletzt liefert die dick und schwarz gewordene Flüssigkeit schöne Krystalle von Taurin. Bei dieser Operation treten also vier Producte auf;

1. eine flüssige, stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz;
2. eine feste, stickstofffreie, in Wasser unlösliche Substanz;
3. Chlornatrium;
4. Taurin.

Aber ein einziger Versuch vereinfacht die Erklärung der Erscheinungen; denn die zuerst abgeschiedene Substanz, im Wasserbad mit ihrem gleichen Gewicht verdünnter Salzsäure behandelt, zersetzt sich sehr deutlich in die braune, feste, stickstofffreie, in Wasser unlösliche Substanz und in Taurin, das beim Verdampfen krystallisirt.

Hiernach erscheint nun die Wirkung der Salzsäure leicht zu erklären. Im verdünnten Zustande schied sie den stickstoffhaltigen sauren Körper und die Margarinsäure von dem Natron ab, mit dem sie wahrscheinlich verbunden waren. Der erstere schlug sich, als in Salzsäure unlöslich, nieder und der zweite schied sich krystallinisch ab. Die dann concentrirter gewordene Säure wirkte ihrerseits auf den stickstoffhaltigen Körper und zersetzte ihn. Nimmt man gleich anfangs concentrirte oder einen grossen Ueberschuss von Säure, so muss alle Galle in Chlornatrium, Taurin und die feste stickstofffreie Substanz zersetzt werden.

Die Einwirkung von Schwefel- und Phosphorsäure ist genau die nämliche. Weinsäure und Kleesäure scheiden bloss Margarinsäure ab ¹⁾, wenigstens setzt sich die stickstoffhaltige Säure

1) Wir werden weiter unten sehen, dass in Bezug auf die Kleesäure dieses nicht richtig ist.

nicht ab und da sie in diesen Säuren oder in ihren Verbindungen mit Natron unlöslich ist, so muss man daraus schliessen, dass die Galle davon nicht zersetzt wird. Essigsäure wirkt gar nicht auf die Galle; Salpetersäure zersetzt sie sehr leicht unter Entwicklung von Stickoxydgas.

Wirkung der Alkalien auf die Galle.

Kocht man 10 Thl. Galle, die in 50 Thl. Wasser aufgelöst sind, mit 10 Theil Aetzkali, unter beständigem Ersetzen des verdampfenden Wassers, so wird die Auflösung sehr bald braun. Das Kali bildet zuerst mit der Galle ein öartiges, magahonifarbiges Magma, dass sich von dem überschüssigen Aetzkali abscheidet. Letzteres wirkt aber bald zersetzend auf das Magma und es bilden sich in der Flüssigkeit gelbe Körner, die sich beim Kochen zu krystallinischen Klümpchen vereinigen. Gleichzeitig entwickelt sich ein ziemlich starker und unangenehmer ammoniakalischer Geruch. Das entwickelte Gas bräunt stark Curcumapapier und gibt mit Salzsäure dicke weisse Nebel, überdiess lässt der Geruch keinen Zweifel, dass es Ammoniak ist. Die Klümpchen vermehren sich nach und nach, das Magma vermindert sich und die Zersetzung der Galle ist vollständig, wenn alles verschwunden ist und die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Es bleibt alsdann nur eine braune Masse, welche die alkalische Flüssigkeit bedeckt, worin sie unlöslich ist.

Dieser Körper (Cholsäure) ist in Wasser leicht löslich; Säuren bewirken in seiner Auflösung einen weissen oder gelblichen, flockigen Niederschlag, der auf der Oberfläche eine feste schwammige und zerreibliche Kruste bildet. Aether löst ihn sehr leicht auf und setzt beim Verdampfen weisse durchsichtige Krystalle ab. Sie sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol. Ihre Auflösung röthet stark Lackmus; zersetzt die kohlensauren Salze und neutralisirt die Basen.

Es sind demnach hier durch das Kali zwei Zersetzungsproducte der Galle entstanden, Ammoniak und eine Säure. Wenn aber, sagt Demarçay, die Galle nur eine Verbindung einer Säure mit Natron ist, so muss diese Säure bei ihrer Behandlung mit Kali, dieselben Producte liefern, wie die Galle selbst. Kocht man nun die durch Einwirkung der schwachen Säuren abgeschiedene stickstoffhaltige Säure mit Kali, so zersetzt sie sich in der That in Ammoniak

und in die beschriebene Säure. Die Galle wird auch von Kalk Baryt und Strontian zersetzt. Bleioxyd und seine basischen Salze entwickeln daraus Ammoniak. Man kann sich davon überzeugen, wenn man in mässiger Wärme Galle mit Bleiglätte digerirt und in die Mündung des Kolbens ein befeuchtetes Curcumapapier aufhängt.

Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Galle nach ihrer Zerlegung durch Bleisalze.

Nachdem Demarçay die Wirkung der Säuren und Alkalien auf die Galle unmittelbar kennen gelernt, prüfte er auch ihre Wirkung auf die durch Bleisalze zerlegte Galle. Er schlug zuerst eine wässerige Auflösung der Galle durch neutrales, essigsaures Blei nieder; vertheilte den Niederschlag in Alkohol und zerlegte ihn durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte und verdampfte Flüssigkeit hinterliess ein braunes stark sauer reagirendes sehr klebriges Magma, das bitter schmeckte und in Wasser wenig löslich war. Mit Salzsäure behandelt, verwandelte sich dieses in Gallenharz und Taurin, dagegen bei der Behandlung mit Aetzkali in Ammoniak und in Cholsäure, die jedoch von Gmelin's Cholsäure wohl zu unterscheiden ist.

Demarçay schlug nun auch die Galle mit Bleiessig nieder, und verfuhr mit dem erhaltenen Niederschlag wie mit dem vorigen; das Product war absolut das nämliche.

Es blieb nun noch übrig den durch Bleisalze nicht gefällten Theil, das Picromel, zu untersuchen. Die von den beiden Niederschlägen abgegossene Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalt befreit und im Wasserbad zur Syrupconsistenz verdampft. So blieb sie zwei Monate lang sich selbst überlassen. Es krystallisirte nichts heraus, die Flüssigkeit reagirte immer etwas sauer, ohne Zweifel durch etwas freie Essigsäure. Demarçay verdünnte sie mit etwas Wasser, verdampfte zur Trockne, nahm den Rückstand wieder in destillirtem Wasser auf, und neutralisirte mit einigen Tropfen Ammoniak. Bei Zusatz von essigsaurem Bleioxyd bildete sich alsdann ein weisser, pechartiger Niederschlag, der sich an die Wände des Gefässes ansetzte, und den durch directe Behandlung der Galle mit diesem Salz erhaltenen Niederschlägen vollkommen ähnlich war.

Den Geschmack des Picromel fand Demarçay stark bitter, die Farbe gelblich weiss. Auf dem Platinblech erhitzt schmolz es, blähte sich auf, entzündete sich bald, verbrannte mit stark rüssender Flamme und hinterliess einen beträchtlichen kohligen Rückstand mit einer bemerklichen Menge Natron gemengt, grade wie die Galle. Um sich zu versichern, dass es nichts anderes sei, nahm Demarçay einige Grammen in Wasser aufgelöster Galle, setzte Essigsäure und dann essigsaures Bleioxyd hinzu, es entstand kein Niederschlag; es war also die freie Säure, welche die Präcipitation verhinderte ¹⁾). Demarçay behandelte darauf das Picromel mit Salzsäure und erhielt die nämlichen Producte wie mit der Galle, das Chlornatrium mit inbegriffen.

Ebenso lieferte Aetzkali ganz die erwarteten Producte.

Es blieb nur noch der Einwurf: warum hat das Picromel einen von der Galle abweichenden süssen Geschmack? Demarçay liess Viele davon kosten und Viele fanden seinen Geschmack von dem der Galle nicht verschieden. *De gustibus non est disputandum.* In allen Fällen aber blieb ein unerträglich bitterer Nachgeschmack.

Nach diesen Thatsachen glaubte Demarçay, dass das Picromel nichts anderes sei als unzerlegte Galle, aus leicht zu bezeichnenden Ursachen. Die Niederschläge, welche die Bleisalze mit der Galle bilden sind nicht unlöslich in Wasser, besonders wenn dieses überschüssiges Bleisalz enthält; verdampft man den erhaltenen Niederschlag, nach Zusatz einer hinreichenden Menge Bleisalz, gelinde mit der Mutterlauge, so löst er sich selbst endlich völlig auf, und es bleibt ein durchsichtiger, gelber Syrup der sich trübt, wenn man ihn in viel Wasser vertheilt. Man setzt nun immer einen Ueberschuss an Bleisalz zu, denn die letzten Antheile veranlassen nur eine schwache Trübung in der Flüssigkeit, und man muss viel davon zusetzen, wenn man erst dann aufhört, wenn sich nichts mehr bildet ²⁾).

Demarçay fand noch in dem neutralen schwefelsauren Kupferoxyd ein Mittel alle organische Materie der Galle von dem Natron zu trennen. Er präcipitirte eine Unze Galle mit ganz neu-

1) Damit in Einklang steht, dass wenn durch Bleizucker gefällte Galle nach den Fällen durch Alkalien neutralisirt wird, von Bleizucker ein neuer Niederschlag bewirkt werden kann, dergestalt dass Bleiessig hernach nichts mehr niederschlägt.

2) In der That entsteht zuletzt immereine augenblickliche Trübung, allein der Niederschlag nimmt eher ab als zu.

tralem schwefelsaurem Kupferoxyd, bereitet durch Digeriren von Kupferoxydhydrat in Kupfervitriollösung. Nachdem der Niederschlag in einem Ueberschuss des schwefelsauren Salzes sich wieder aufgelöst hatte, setzte er dem Ganzen das 10fache Volumen Alkohol von 45° zu, und liess einige Stunden absetzen. Alles Natron wurde als schwefelsaures Salz gefällt, ebenso das überschüssige Kupfersalz. Die alkoholische Auflösung enthielt keine Spur mehr von Natron; mit Schwefelwasserstoff behandelt lieferte sie dieselbe braune, stickstoffhaltige saure Substanz, welche er schon durch Einwirkung von schwachen Säuren (?) auf die Galle und durch Zersetzung der Bleisalze erhalten hatte.

Bericht von Dumas und Pelouze.

Ueber die von Demarçay mitgetheilte Abhandlung ward von Pelouze und Dumas¹⁾ an die Academie zu Paris berichtet und diesem Bericht eine Wiederholung der Analysen so wie eine Analyse der Cholsäure beigelegt. Ihre Resultate stimmten mit denen von Demarçay überein. Nach Pelouze und Dumas ergab sich für die Zusammensetzung des Taurins²⁾ folgendes:

I.	0,500 Taurin	gaben	0,255 Wasser	und	0,348 Kohlen.
II	0,500 —	—	0,253 —	—	0,345 —
III.	0,350 —	—	32 C. C. Stickgas	bei 8° u.	0,765 B.

berechnet gefunden

				I.	II.
4 At.	Kohlenstoff	306,08	— 19,48	— 19,26	— 19,09
14 —	Wasserstoff	87,50	— 5,57	— 5,66	— 5,61
2 —	Stickstoff	177,02	— 11,27	— 11,19	— 11,19
10 —	Sauerstoff	1000,00	— 63,68	— 63,89	— 64,11

1 At. Taurin = 1570,60 — 100,00 — 100,00 — 100,00

Bei der Analyse der Choloidinsäure fanden sie, dass: 0,295

1) Comptes rendus No. 8. 2 me Semestre 1838. Annalen der Pharmacie von F. Woehler u. J. Liebig Bd. 27. p. 292.

2) Auch hier ist der Schwefelgehalt des Taurins, welcher nach Redtenbacher 16 Proc. beträgt, übersehen, und die Berechnung des Sauerstoffs also unrichtig.

Säure 0,782 Kohlensäure und 0,260 Wasser gaben, woraus sich, wenn man annimmt, dass sie keinen Stickstoff enthält, folgende Formel entwickelt:

		berechnet	gefunden
38 At. Kohlenstoff	2907,76	73,0	73,3
60 — Wasserstoff	375,00	9,4	9,7
7 — Sauerstoff	700,00	7,6	17,0
1 At. Cholidinsäure	3982,76	100,0	100,0

Da die Choleinsäure nach Demarçay die eigentlich die Galle characterisirende Materie ausmachte, so wurde auch deren Analyse und die einer der hauptsächlichsten Salze wiederholt:

I. 0,380 Säure gaben 10,25 C. C. Stickgas 9° u. 0,763 B.

II. 0,288 — — 0,655 Kohlens. u. 0,243 Wasser, was in 100 Thl. gibt:

Kohlenstoff	63,5
Wasserstoff	9,3
Stickstoff	3,3
Sauerstoff	23,9
	100,0

I. 0,132 choleinsaures Silberoxyd im Vacuum getrocknet, lieferten 0,046 metallisches Silber.

II. 0,103 hinterliessen 0,0355 Silber.

III. 0,457 gaben 0,658 Kohlensäure und 0,240 Wasser. Dies gibt in 100 Thl.

Kohlenstoff	39,8
Wasserstoff	5,8
Silber	34,5

Nachstehende Formeln stimmen für diese Resultate am besten überein:

42 At. Kohlenstoff	3213,84	63,7
72 — Wasserstoff	450,00	8,9
2 — Stickstoff	177,02	3,5
12 — Sauerstoff	1200,00	23,9
1 At. Choleinsäure	5040,86	100,0

Das Silbersalz, was ein zweibasisches Salz sein würde, enthält:

42 At. Kohlenstoff	.	.	3213,84	—	40,4
72 — Wasserstoff	.	.	450,00	—	5,7
2 — Stickstoff	.	.	177,02	—	2,3
14 — Sauerstoff	.	.	1400,00	—	34,0

1 At. choleinsaures Silberoxyd = 7940,86 — 100,0

Wenn diese Formeln richtig sind, so lässt sich die Bildung der Choleinsäure und des Taurins unmöglich erklären, ohne dass nicht noch eine andere Substanz dabei auftritt.

Wenn man von der Formel der Choleinsäure

	C_{42}	H_{72}	N_2	O_{12}	die des
Taurins	C_4	H_{14}	N	O_{10}	abzieht, so
bleibt	C_{38}	H_{58}		O_2	was mit 5 At.
Wasser		H_{10}		O_5	
gibt	C_{38}	H_{60}		$O_7 + H_8$	

Diese 8 At. Wasserstoff verschwinden, ohne dass man erklären könnte, zu was sie verwendet wurden.

Die Cholsäure enthielt nach der damit angestellten Analyse:

		berechnet	gefunden
42 At. Kohlenstoff	. . . 3213,84	— 68,8	— 68,5
72 — Wasserstoff	. . . 450,00	— 9,6	— 9,7
10 — Sauerstoff	. . . 1000,00	— 21,6	— 21,8
1 At. Cholsäure	= 4663,84	— 100,0	— 100,0

In dieser Formel findet man allen Kohlenstoff und allen Wasserstoff der Choleinsäure wieder, was beweist, dass, wenn die Cholsäure aus letzterer entsteht, der verschwundene Stickstoff sich auf Kosten des Wasserstoffs des Wassers in Ammoniak verwandelt hat, es lässt sich aber dann nicht angeben, wohin der Sauerstoff dieses Wassers gekommen ist. Es lässt sich indessen eine Beziehung zwischen Cholsäure und der Choleinsäure in ihren Formeln nicht verkennen; betrachtet man mit einem Blick die vorstehenden analytischen Resultate, so hat man folgende Ausdrücke:

Choleinsäure $\cdot C_{42} H_{72} O_{12} N_2$

Cholsäure $\cdot C_{42} H_{72} O_{10}$

Choloidinsäure $\cdot C_{38} H_{60} O_7$

Taurin $\cdot C_4 H_{14} N_2$

Aus diesen Formeln lässt sich die Wirkung der Säuren und der Alkalien auf die Choloidinsäure, wobei im ersteren Fall Choloidinsäure und Taurin und im anderen Ammoniak und Cholsäure auftreten, nicht durch einfache Gleichungen versinnlichen.

Neue Untersuchungen von Berzelius.

1840 und 1842 erschien eine neue Untersuchung über die Galle von Berzelius¹⁾. Auch in dieser Untersuchung nimmt er wie früher als wesentlichen Bestandtheil der Galle einen einzigen Stoff an und nennt diesen Bilin. Der früher von ihm angenommene Gallenstoff hatte die Eigenschaft sich mit Säuren zu verbinden, das jetzt angenommene Bilin hatte dagegen im Allgemeinen Neigung zu Basen und Oxyden, und zeichnete sich durch eine ausserordentliche Neigung sauer zu werden, aus. Ueberhaupt war die Metamorphose sein Erbtheil. Es war identisch mit Gmelins Gallensüss, zerfiel aber durch Metamorphose in Taurin, Ammoniak, Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysie. Die letzten drei neuen Körper machen nach Berzelius das aus, was Gmelin Gallenharz genannt hat. Die Fellinsäure und Cholinsäure, insbesondere die erstere konnte sich aber wieder mit dem Bilin chemisch verbinden, und wurde das Bilin vollständig damit gesättigt, so entstand dadurch ein neuer Körper, der sich wie eine Säure verhielt, und den Berzelius mit Rücksicht auf seine Entstehung Bilifellinsäure nennt. Die Verbindung des Bilins mit Cholinsäure nennt er Bilicholinsäure. Auch mit Cholsäure verbindet sich das Bilin zu Bilicholsäure. Schon in der Gallenblase fängt das Bilin an sich zu verändern. Selbst die frische Galle besteht daher nach Berzelius hauptsächlich aus einer Verbindung von Bilin, Bilifellinsäure, Cholinsäure, nebst fetten Säuren und Gallenfarbstoff mit Alkali.

1) Lehrbuch der Chemie von Berzelius, übersetzt von Woehler Dritte Auflage. Bd. 9. 1840 p. 252. Annalen der Chem. u. Pharm. von F. Woehler u. J. Liebig Bd. 33. p. 139. u. Bd. 43. p. 1.

Da das Bilin nach Berzelius in einer stets fortschreitenden Metamorphose begreifen ist, so untersuchte er auch eine acht Monate alte eingetrocknete Galle aus der Apotheke. Er fand darin theils die Bestandtheile der frischen Galle theils zwei neue Körper von denen er den einen Cholinsäure und den andern Felinsäure nennt.

Bemerkenswerth ist noch, dass der Gallenfarbstoff, dessen Dasein schon Gmelin nachgewiesen, und dessen Eigenschaft sich mit Baryt zu verbinden diesem bereits bekannt war (vrgl oben p. 15.) von Berzelius mit Hülfe von Baryt für sich dargestellt wurde. Er nennt ihn Gallengrün Biliverdin. Das Gallengrün fand Berzelius ohne Stickstoff und hält es für identisch mit dem Blattgrün. Ich werde weiter unten wo von meinen eignen Untersuchungen über die Galle die Rede ist, ein neues Verfahren zur Darstellung des Gallenfarbstoffs angeben. Der dadurch erhaltene Gallenfarbstoff ist aber stickstoffhaltig. Später hat Berzelius in Folge der Untersuchung eines Gallensteines seine Meinung über den Gallenfarbstoff dahin abgeändert, dass das Biliverdin als solches nicht in der Galle vorhanden sei, sondern ein Product der Metamorphose des eigentlichen Farbstoffs derselben den er Cholipyrrhin (von $\chiολή$, Galle, und $\piυρρός$ brandgelb) nennt¹⁾. Ausser dem Biliverdin fand B. noch einen eigenthümlichen gelben Stoff in der Galle, den er Bilifulvin nennt, und einmal krystallisirt erhielt.

Nachdem ich so kurz die Hauptpunkte von Berzelius neuester Arbeit übersichtlich angedeutet, will ich dieselbe nun im Einzelnen wiedergeben.

1. Bilin¹⁾.

Ist der Hauptbestandtheil der Galle, formlos, im reinen Zustande hart, durchscheinend und farblos, wiewohl es häufig bei den Versuchen zu seiner Bereitung bald gelb, bald gelblich erhalten wird, herrührend von Farbstoffen, die sich nicht absolut abscheiden lassen. Farblos erhalten wird es am besten aus alter Galle, indem darin

1) Annalen für Chem. u. Pharmacie von F. Woehler u. J. Liebig. Bd. 43. p. 56.

2) Annal. der Pharm. u. Chem. von F. Woehler u. J. Liebig. Bd. 43. p. 36.

die Farbstoffe zerstört sind, aber es lässt sich dann schwierig von einem Natronsalz völlig reinigen, welches ihm hartnäckig anhängt¹⁾. Es ist völlig neutral, schmeckt bitter wie Galle, aber hintennach etwas süsslich, wobei es etwas an Lakritz erinnert, oder noch genauer an den bittersüßen Stoff in *Abrus precatorius*. Dieses unbedeutende Gefühl von Süß erregt es vorzüglich hinten im Schlunde. Ob dieser geringe süssliche Geschmack eine natürliche Eigenschaft des Bilins ist, oder ob es von einer fremden Einmischung herrührt, konnte B. nicht entscheiden. Das Bilin hat keinen Geruch, wird aber seine Lösung in Wasser in der Wärme concentrirt, so riecht sie wie gekochter Leim. Es wird an der Luft nicht feucht, sondern es bekommt an trockner Luft viele feine Risse, in Folge welcher es dann undurchsichtig aussieht. In diesem Zustande hält es eine Portion Wasser zurück, die es bei $+ 140^{\circ}$ verliert, wobei es halbflüssig wird und sich zu einer blasigen Masse aufbläht, die sich leicht zu einem farblosen Pulver zerreiben lässt, welches jedoch an der Luft das verlorene Wasser allmählig wieder aufnimmt, zusammengeht und wieder zu derselben durchscheinenden glänzenden Masse wird, wie vorher. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich und bildet damit eine nicht fließende extractähnliche Masse, bis zu einer beliebig verdünnten Lösung, die beim Verdünnen nichts abscheidet. In wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol löst es sich ebenfalls nach allen Verhältnissen auf, aber Aether wirkt darauf so höchst unbedeutend, dass es, ohne einen besonderen Fehler zu begehen, als darin unlöslich betrachtet werden kann.

Es wird nicht durch concentrirte oder verdünnten Säuren gefällt, nicht einmal durch Gerbsäuren, aber durch die stärkeren Säuren mit einfachem Radical, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wird seine Zusammensetzung in der Wärme allmählig geändert, so dass Bilifellinsäure und Bilicholinsäure aus der Flüssigkeit niederfallen; darauf wird das Bilin in diesen Säuren zerstört, und zuletzt gehen diese Säuren selbst in den Zustand über, in welchem sie von B. mit dem Namen Dylisin bezeichnet werden. Ausserdem wird Taurin in der Flüssigkeit gebildet, und die Säure hat eine Portion neugebildeten Ammoniaks aufgenommen.

1) Ich habe auch aus frischer Galle es nicht ohne Natron erhalten.

Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, sie zerstört hernach die Producte, und wenn die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet wird, so bleibt eine poröse, helle, aufgequollene Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst, mit Zurücklassung von einem braunen, harzähnlichen nicht bitteren Stoff, welcher nicht sauer ist und welcher sich in heissem Wasser löst. Aus dem, was sich in kaltem Wasser löst, kann durch Alkohol eine Spur von Taurin abgeschieden werden.

Pflanzensäuren bringen wahrscheinlich eine ähnliche Wirkung hervor; wenigstens wird Bilin beim Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung sauer, und gibt mit geschlammtem Bleioxyd basisches bilifellinsaures Bleioxyd.

Eine Lösung von Bilin in Wasser kann in der Kälte mit Chlorgas übersättigt werden, ohne dass dabei eine sichtbare Einwirkung stattfindet. Aber in der Wärme des Wasserbades erfolgt eine doppelte Zersetzung, das Bilin entwickelt Salzsäure in Folge eines nicht weiter untersuchten Einflusses des Chlors, und diese Salzsäure metamorphosirt den noch unzerstörten Theil davon in Bilifellinsäure, Taurin u. s. w.

Das Bilin verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien, aber alle diese Verbindungen sind löslich und lassen sich auf diese Weise nicht von einem Ueberschuss des einen oder anderen Bestandtheils isoliren. In der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Bilin gibt es jedoch ein Mittel um Portionen von Bilin von der Bilicholinsäure, Bilifellinsäure u. s. w. zu scheiden. Mit Alkali kann man besser eine Verbindung darstellen. Concentrirte Bilinlösung mit einer starken Lösung von Kali oder Natronhydrat vermischt scheidet sich in wenig Augenblicken in Gestalt eines zusammenhängenden Magmas ab, welches eine Verbindung des Alkalis mit Bilin ist. Das Alkali enthält keine Spur davon aufgelöst und kann abgegossen werden. Die Verbindung, rasch mit ein wenig Wasser, worin sie jedoch leicht löslich ist, abgewaschen, schmeckt kaustisch und bitter und löst sich auch leicht in Alkohol. Das Alkali zieht allmählig Kohlensäure an und scheidet das Bilin ab mit einem geringen Gehalt an Kali, ungelöst in der concentrirten Flüssigkeit von kohlensaurem Kali. Das Bilin kann nicht Kohlensäure austreiben, und Kohlensäure scheidet die Basen, mit welchen das Bilin verbunden sein kann, ab. Wenn das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet wird, so enthält die Flüs-

sigkeit häufig ein wenig Bleioxyd aufgelöst, welches bewirkt, dass sie sich während des Filtrirens durch die Kohlensäure der Luft trübt, und der ganze Bleioxydgehalt fällt auf diese Weise während der Verdunstung nieder.

Beim Kochen des reinen Bilins mit Kalilauge entsteht keine Cholsäure.

Das Bilin enthält Stickstoff in seiner Zusammensetzung, riecht beim Verbrennen stark ammoniakalisch und brennt etwas schwierig mit russender leuchtender Flamme und ohne Rückstand von Asche, wenn es rein ist.

Wird das Bilin auf die weiter unten angegebene Weise dargestellt und die Analyse so gemacht, dass die Basen vorher abgeschieden wurden, so erhält man eine kleine Menge einer in wasserfreiem Alkohol unlöslichen, teigigen bleihaltigen Masse, die vielleicht Bilinbleioxyd sein kann. Zeigt sich diese Masse, so darf sie nicht gewaschen werden, weil der Alkohol allein etwas davon auflöst und dann die durchgegangene Lösung trübt.

Zieht man Bilin aus Galle, welche Cholsäure enthält, so bekommt man das Bilin mit einem anderen Stoff vermischt, welchen wasserfreier Alkohol ungelöst zurücklässt, von dem er aber in Verbindung mit Bilin sehr viel auflöst, welches jedoch weniger löslich ist in reinem Alkohol, als in einem bilinhaltigem und welches daher ausgewaschen werden kann. Das, was durch Beihülfe von Bilin in Alkohol gelöst wird, fällt durch reichliche Zumischung von wasserfreiem Alkohol wieder nieder. Der Niederschlag sinkt langsam zu Boden, bildet ein weisses Pulver, welches sich auf die Innenseite des Glases in halb krystallinischen Körnern setzt.

Dieser Stoff löst sich langsam in Wasser¹⁾ leichter in Alkohol von 0,84, und bleibt dann bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden Masse zurück, welche völlig neutral ist und süsslich bitter schmeckt, sehr ähnlich dem Bilin. Es hat ganz das Ansehen, als wäre es eine Modification von Bilin. Auf Platinblech verbrannt, lässt er eine alkalische Asche zurück, die kein Chlor enthält und sich im Wasser löst. Sie ist also ein Natronsalz. Löst man dieses in Alkohol von 0,84 und

1) Dabei bleibt ein wenig, aus dem Bilinbleioxyd ausgefälltes, kohlensaures Bleioxyd zurück.

vermischt die Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Natron nieder, und man erhält eine saure Lösung in Alkohol, die beim freiwilligen Verdunsten Tropfen von freier Schwefelsäure zwischen einer organischen Säure gibt, von welcher die Schwefelsäure durch wenig Wasser abgewaschen werden kann, aus. Sie ist Cholsäure die ein Rückhalt von Bilin in Bilicholinsäure verwandelt hatte; wird aber dieses Natronsalz in der Wärme verdunstet, so scheidet es sich in concentrischen krystallinischen Ringen ab; und zuletzt bedeckt sich die Lösung mit einer weichen krystallinischen Haut von äusserst feinen zusammengewebten, mikroskopischen Krystallen, eine Eigenschaft, wodurch sich cholsaures Natron zu erkennen gibt, so wie auch dadurch, dass das Salz bei der freiwilligen Verdunstung gummiähnlich wird. Es war darin auch ein wenig talgsaures oder margarinsaures Natron enthalten.

2. *Fellinsäure und Bilifellinsäure.*

Die Fellinsäure in Verbindung mit Bilin oder die Bilifellinsäure scheint den eigentlich bitteren Bestandtheil der Galle auszumachen. Es ist schwierig zu entscheiden, ob sie in vollkommen frischer Galle von einem gesunden Thier enthalten ist. Man kann vollkommen frische Galle mit Schwefelsäure in jedem beliebigen Verhältniss mischen ohne dass Bilifellinsäure daraus niederfällt, welche doch in einer, mit einer mässigen Portion Wasser vermischten Schwefelsäure unlöslich ist. Dagegen gibt basisches essigsaures Bleioxyd in frischer Galle immer einen Niederschlag, was auch mit der Lösung des Alkoholextracts derselben stattfindet, und dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus basischem bilifellinsaurem Bleioxyd.

Die Fellinsäure besitzt in reinem Zustand folgende Eigenschaften: Sie bildet nach dem Ausfällen aus ihren Salzen und Trocknen eine schneeweisse, erdige nicht im mindesten zusammengebackene Masse, färbt ab wie Kreide, ist geruchlos, schmeckt anfänglich nicht, aber nach einer Weile herbe bitter, röthet feuchtes Lackmuspapier, schmilzt in kochendem Wasser und schwimmt dann auf dem Wasser, sinkt aber darin nieder, wenn sich das Wasser einige Grade unter $+100^{\circ}$ abgekühlt hat. Ohne Berührung von Wasser wird sie bei $+80^{\circ}$ durchscheinend und zusammenge-

backen, fliesst aber nicht zusammen. Sie schmilzt erst bei $+100^{\circ}$ bei der trocknen Destillation, mit Kalihydrat liefert sie kein Ammoniak; sie enthält also keinen Stickstoff. In offener Luft erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf, entzündet sich, und brennt mit russender, leuchtender Flamme, wie ein Harz. Legt man sie auf feuchtes Lackmuspapier, so wird dieses geröthet. Sie löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und dieses bekommt davon weder Geschmack noch die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Von kochendem Wasser wird sie ebenfalls unbedeutend aufgelöst, die Lösung wird beim Erkalten milchig und trübe, ohne dass nach langer Zeit etwas niederfällt. Die kochend heisse Lösung röthet deutlich Lackmuspapier. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst, auch von einem gewöhnlichen wasserhaltigen. Sie löst sich auch in bedeutender Menge in Aether¹⁾ auf; und bleibt sowohl beim Verdunsten des Alkohols als auch des Aethers in Gestalt einer klaren, durchscheinenden Masse zurück. Die Fellinsäure löst sich in geringer Menge in kalter concentrirter Essigsäure auf, aber in grosser Menge, wenn man diese mit ihr bis zum Kochen erhitzt, aus der erkaltenden Lösung schiessen dann krystallinische Körner an, durch welche die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die davon abgeflossene Mutterlauge enthält Fellinsäure aufgelöst, schmeckt sauer und nicht bitter, wird durch Wasser gefällt und das Gefällte backt etwas zusammen, löst sich aber wieder auf, wenn man das Gemisch erhitzt, die Essigsäure dunstet mit dem Wasser weg, und die Fellinsäure setzt sich allmählig ab. Die auf Löschpapier abgetropfte körnige Krystallisation lässt in der Luft anhängende Essigsäure wegdunsten, und die Fellinsäure bleibt in körnigen Krystallen zurück, welche im Sonnenschein glimmern.

Sie verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali aus, wiewohl die Verwandtschaft nicht gross ist. Wird die Säure im Ueberschuss angewandt, so bekommt man mit Alkali ein so gesättigtes Salz, dass es in Auflösung nicht alkalisch reagirt, was aber geschieht, wenn man einen Tropfen davon auf Lackmuspapier eintrocknen lässt. Wird ein Strom Kohlensäuregas in die Lösung geleitet, so trübt sie sich indem sich

1) Wohl schwerlich in weingeistfreiem.

Platner, über die Galle.

ein zweifach fellinsaures Salz abscheidet, welches sich lange suspendirt erhält. Die fellinsauren Salze schmecken stark und rein bitter wie Galle, ohne die geringste Einmischung von süsslich, weder hintennach wie Bilin, noch vorher, wie die cholsauren Salze. Die Lösung von fellinsaurem Alkali schäumt wie Seifenwasser und kann, wie dieses, in grossen Blasen ausgeblasen werden; beim Verdunsten der Lösung in der Wärme riecht sie schwach nach Galle.

Die Salze mit alkalischer Basis trocknen zu gummiähnlichen gesprungenen, durchscheinenden Massen ein, die in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten in der Wärme theilweise zersetzt, und löst sich nachher langsam in einer kleinen Menge Wassers, welche Lösung dann beim Verdünnen getrübt wird. Von vielem Wasser auf einmal wird das neutrale Salz aufgelöst, mit Zurücklassung des sauren in Gestalt einer weissen Belegung des Glases. Die zweifach fellinsauren Salze sind schwierig durch Filtriren zu scheiden, und nach dem Waschen bilden sie weisse Pulver, die der Säure ähnlich aussehen.

Mit Erden und Metalloxyden bildet sie im Allgemeinen in Wasser entweder schwer lösliche oder unlösliche Salze, welche sich in Alkohol lösen.

Das Barytsalz ist in dieser Beziehung das merkwürdigste von den Salzen dieser Säure, weil es zu einer Methode führt, die Fellinsäure von den anderen Säuren zu scheiden. Es wird theils unmittelbar erhalten durch Behandeln der Säure mit Barytwasser, wobei sich anfangs ein zähes, zweifach fellinsaures Salz bildet und hernach, wenn die Säure gesättigt worden ist, eine weichere Masse, die allmählig zu Boden sinkt. Durch doppelte Zersetzung hervorgebracht, bildet es im Fällungs Augenblick weisse käseähnliche Flocken, die sich bald zu einer weichen pflasterähnlichen Masse vereinigen. Es ist wenig löslich in Wasser, aber darin nicht unlöslich. Die Lösung wird beim Vermischen mit einer Säure milchig und es dauert lange Zeit bevor sich die Säure abscheidet und niedersinkt. In kochendem Wasser ist es löslicher und beim Erkalten setzt sich aus der Lösung das Aufgelöste in feinen klaren Tropfen auf der Innenseite des Glases ab. Dasselbe findet statt, wenn die Lösung in der Wärme verdunstet wird. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, nach dessen

Verdunstung es durchscheinend und harzähnlich zurückbleibt. Leitet man Kohlensäuregas in die Alkohollösung, so fällt Baryterde vollständig nieder, und in der Lösung bleibt die Fellinsäure allein zurück. In Aether ist es unlöslich.

Das Kalksalz ist dem Barytsalz ähnlich und bildet eine klebende Masse, die in Wasser leichter löslich ist als das Barytsalz.

Das Talkerdesalz verhält sich ebenso, aber es ist noch leichter löslich als das Kalksalz.

Das Thonerdesalz (erhalten durch doppelte Zersetzung mit Chloraluminium) ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist.

Das Zirkonerdesalz (dargestellt durch doppelte Zersetzung mit Chlorzirkonium) gibt eine geringe Galisirung, aber es fällt nichts nieder, auch nicht nach 24 Stunden.

Das Manganoxydsalz (gebildet mit Chlormangan) wird nach der Fällung wieder aufgelöst, das, was zuletzt einen permanenten Niederschlag bildet, ist eine zähe Masse.

Das Zinkoxydsalz (erhalten mit Chlorzink) bildet einen flockigen, nicht klebenden Niederschlag, der in Wasser weniger löslich ist.

Das Bleioxydsalz verhält sich ganz so wie das Barytsalz. Mit überschüssigem Bleioxyd bildet es eine durchscheinende Pflastermasse, die mit Alkohol eine Lösung gibt, welche alkoholisch reagirt, und aus welcher das Bleioxyd nicht durch Barytwasser niederschlägt.

Das Kupferoxydsalz (gebildet mit Kupferchlorid) ist ein flockiger blassgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das Quecksilberoxydsalz scheint löslich zu sein, weil eine Lösung von Quecksilberchlorid mit fellinsaurem Alkali keinen Niederschlag gibt, wiewohl die Flüssigkeit schwach galisirend wird.

Das Silberoxydsalz ist eine klebrige Verbindung, die in Wasser etwas und in Alkohol leicht löslich ist.

Die Fellinsäure wird am besten aus frischer Galle rein erhalten auf die Weise, welche bei der ausführlichen analytischen Prüfung weiter unten angegeben ist, indem man den dort erwähnten Aetherrückstand zuerst mit Barytwasser, dann mit Aether und zuletzt mit Alkohol behandelt, welcher reinen fellinsauren Baryt auflöst, aus dem die Säure abgeschieden wird.

Die Prüfung ihrer Reinheit besteht darin, dass sie bei der Fällung nicht zusammenklebt und dass sie beim Trocknen nicht zu einer Masse erhärtet. In diesem Fall enthält sie fette Säuren oder mit Bilin gepaarte Säuren.

Von Oelsäure wird sie am besten befreit, wenn man ihr neutrales Bleisalz mit Aether behandelt, welcher zweifach ölsaures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von basischem fellinsaurem Bleioxyd. Von den gepaarten Säuren reinigt man sie durch Auflösung in kleineren Quantitäten Aether, welcher die Fellinsäure auflöst und die gepaarten Säuren in Gestalt eines Magmas zurücklässt. Von Cholinsäure wird sie auf dieselbe Weise geschieden, so wie auch durch Fällung der Cholinsäure aus einem in Alkohol aufgelösten fellinsaurem Salz mittelst Chlorbarium. Von Cholsäure und Fellansäure trennt man sie durch Behandlung mit verdünntem Barytwasser und Verdunstung, bis sich in der Wärme fellinsaurer Baryt absetzt, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt und die Auflösung von fellansaurem und cholsaurem Baryt abgiesst.

Bei diesen Behandlungen findet es zuweilen statt, dass die Säure sich färbt und gelblich wird. Trotz vieler Versuche wollte es nicht gelingen, diese Farbe wegzunehmen. Am besten gelang es noch durch Behandlung der Säure mit einer geringeren Menge von kohlensaurem Natron, als zu ihrer Sättigung hinreicht. Man erhält dann eine schwach gelbliche Auflösung, und das Färbende bleibt grösstentheils in dem unaufgelösten Theil der Säure zurück. Enthielt die Fellinsäure Cholinsäure, so bleibt auch diese dabei unaufgelöst und lässt sich darauf aus dem gefärbten Rückstand mit Baryt und Alkohol besser abscheiden, nachdem die Quantität der Fellinsäure geringer geworden ist. Die aus der gelblichen Lösung gefällte Fellinsäure ist allerdings weiss, bleibt aber beim Trocknen nicht schneeweiss, und gibt mit Alkalien gelbliche Lösungen. In ungefähr demselben Grade von Reinheit kann man die Säure darstellen, wenn man in die Lösung eines gefärbten fellinsauren Salzes in Wasser einen Strom von Kohlensäuregas leitet, bis sich die Masse stark getrübt hat, wo es dann der gefärbte Theil der Säure und vielleicht auch eingemischte Cholsäure ist, was zuerst niederfällt.

Wird die Fellinsäure mit Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht übergossen, so wird sie nach einer Weile durchsichtiger, sie

backt zusammen, und wird sie ein Paar Stunden lang damit bei $+ 90^{\circ}$ digerirt oder selbst damit gekocht, so schmilzt sie und färbt sich gewöhnlich gelblich. Die Salzsäure löst nichts auf, aber die Fellinsäure hat ihre Natur verändert und ist in Dyslysin verwandelt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, kautischem und kohlensaurem Alkali und wenig löslich in Alkohol. Kocht man ihn mit wasserfreiem Alkohol und filtrirt diesen kochend heiss ab, so wird er beim Erkalten milchig und es setzt sich darauf eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, von dem bei der freiwilligen Verdunstung noch mehr erhalten wird; das in Alkohol Ungelöste ist zu einer nach dem Erkalten weichen Kugel geschmolzen, die an der Luft nach dem Abdunsten des Alkohols weiss wird, Risse bekommt und sich dann leicht zu demselben weissen pulverigen Körper zerkleinern lässt.

Dieser von der Fellinsäure so verschiedene Körper ist doch nichts anderes, als ein Indifferenzzustand der Säure. Wird er kochend in einem Gemisch von Alkohol und Kalihydrat aufgelöst, die Lösung, nachdem sie völlig geschehen ist, mit ein wenig Wasser vermischt, und der Alkohol daraus weggedunstet, so kann aus der rückständigen alkalischen Wasserlösung die Fellinsäure durch Salzsäure ausgefällt werden. Aber diese Fellinsäure ist nun mit ein wenig Cholsäure vermischt, welche sich daraus auf die gewöhnliche Weise mit Baryt und Alkohol abscheiden lässt.

Die Fellinsäure verbindet sich mit Bilin zu *Bilifellinsäure*.

Diese ist eine wirklich gepaarte Säure, in deren Salz das Bilin als integrierender Bestandtheil mit eintritt.

Die Bilifellinsäure wird aus frischer Galle erhalten, indem man die Lösung des Alkoholextracts derselben in Alkohol mit Bleiessig fällt, so lange sich dabei noch etwas abscheidet, dann wird die Flüssigkeit filtrirt, mit mehr Bleiessig versetzt, der Alkohol daraus bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene pflasterähnliche Niederschlag ist basisches bilifellinsaures Bleioxyd, das wieder in Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand durch Behandlung mit Aether von fetten Säuren und Eulysin befreit, wobei jedoch viele Fellinsäure mitfolgt.

Die Bilinflüssigkeit, welche dann erhalten wird, zersetzt man mit geschlämmttem Bleioxyd, worauf sie reines bilifellinsaures Bleioxyd übrig lässt, woraus die Säure dadurch erhalten wird, dass man es in Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die filtrirte Lösung bis zur Trockne abdestillirt, wobei sie zurückbleibt in Gestalt einer durchscheinenden, gesprungenen, gummiartigen Masse, gewöhnlich von blassgelber Farbe, die ihr jedoch fremd ist. Sie röthet Lackmuspapier, schmeckt bitter wie Galle verhält sich bei der trocknen Destillation wie Bilin, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, wird durch Aether zersetzt in Fellinsäure die sich auflöst, und in eine Verbindung von Bilin und Bilifellinsäure, die ungelöst zurückbleibt.

Ist die Bilifellinsäure mehreren Behandlungen unterworfen gewesen, wie es bei den angeführten Operationen gewöhnlich ist, so lässt sie sich zuletzt nicht mehr klar in Wasser auflösen, und die Lösung wird bei weiterer Verdünnung noch milchiger. Dasselbe ist der Fall mit künstlich bereiteter Bilifellinsäure, entweder durch Auflösung der Fellinsäure in einer warmen Lösung von Bilin in Wasser oder in Alkohol, oder durch Vermischung von Bilin mit einem fellinsauren Salz, welches dann mit einer Säure gefällt wird. Diese Bilifellinsäure hat alle Eigenschaften, welche die aus der Galle abgeschiedenen auszeichnen, so lange sie sich in Verbindung mit Basen, oder in einem mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Wasser befindet. Wird sie aber in Wasser gelöst, so gibt sie eine sehr milchige trübe Flüssigkeit, die jedoch viele und grösstentheils in noch ungetrenntem Zustande befindliche Bilifellinsäure enthält. Diese Ungleichheit der auf verschiedenem Wege enthaltenen Bilifellinsäure scheint ihren Grund in einem Ueberschuss von Fellinsäure zu haben, indem die mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus der Verbindung mit Alkali ausgefällte Bilifellinsäure, wobei die Mineralsäure einen Theil Bilin in der Lösung zurückhält, sich zwar vollkommen klar in wenig Wasser auflöst, aber bei der Verdünnung milchig wird, wiewohl weniger als die der künstlichen.

Die Bilifellinsäure treibt Kohlensäure aus und bildet mit Basen Salze, die im Allgemeinen im neutralen Zustande in Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmecken bitter, ganz so wie Galle, geben mit Wasser eine Lösung, die wie Seifenwasser schäumt, und ähneln im Allgemeinen den fellinsauren Sal-

zen, mit dem hauptsächlichsten Unterschied, dass sie in Wasser leicht löslich sind, oder doch wenigstens viel leichter löslich, als diese. Sie können aus ihrer Auflösung durch andere Salze ausgefällt werden, welche sie aus dem Lösungswasser austreiben; die alkalischen Salzen werden durch alkalische Carbonate oder Chlorüre ausgefällt, wenn diese darin aufgelöst werden, in Gestalt eines weichen extractähnlichen Magmas, von dem das Liquidum, wenn es hinreichend concentrirt ist, nichts aufgelöst enthält. Dass die Bilifellinsäure basische Salze bilden kann, zeigt der Niederschlag, welcher beim Kochen mit Bleioxyd oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd entsteht, welcher auch in Alkohol löslich ist, und in dieser Lösung alkalisch auf Lackmus reagirt.

Die Bilifellinsäure wird aus ihrer Lösung in Wasser, sowie aus der Lösung ihrer Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gefällt, in Form einer pflasterähnlichen Masse, die in dem sauren Wasser geknetet ein streifiges, seidenglänzendes Ansehen erhält, und welche sich nach dem Abgiessen der Mineralsäure wieder auflöst.

Essigsäure fällt sie dagegen nicht, und wird sie mit einem essigsauren Salz vermischt und damit verdunstet, so geht die Essigsäure fort und man erhält ein bilifellinsaures Salz. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um aus einem Gemisch von bilifellinsäuren, cholsäuren, fellinsäuren, cholinsäuren u. s. w. Salzen die Säure der letzteren mit Essigsäure auszufällen und hernach die Bilifellinsäure mit Salzsäure abzuschcheiden. Enthält dabei die Lösung mehr Bilin, als der Fellinsäure angehört, so werden durch die Essigsäure klebende Massen ausgefällt, welche Bilicholsäure, Bilicholinsäure u. s. w. sind, worauf Salzsäure eine neue klebende Masse abscheidet, die Bilifellinsäure ist.

3. Cholinsäure und Bilicholinsäure.

Die Cholinsäure kommt in frischer Galle in Verbindung mit Bilin oder als Bilicholinsäure vor, aber in geringerer Menge, als die Fellinsäure. Die Cholinsäure wird bei der unten erwähnten Behandlung mit Barytwasser zugleich mit fellinsaurem Baryt erhalten. Der fellinsaure Baryt ist aber in Alkohol löslich, der cholinsaure Baryt dagegen in Alkohol unlöslich. Durch Ausziehen

mit Alkohol lässt sich daher das Gemenge von cholinsaurem und fellinsaurem Baryt scheiden. Der fellinsaure Baryt löst sich auf und der cholinsaure Baryt bleibt ungelöst zurück.

Um aus diesem die Cholinsäure rein darzustellen, wird er direct mit Salzsäure zersetzt (kohlensaures Alkali lässt auch nach dem Kochen mit cholinsaurem Baryt die Cholinsäure in dem kohlensauren Baryt zurück), die abgeschiedene Säure mit ein wenig Aether behandelt, um sie von Talgsäure zu befreien, dann in kohlensaurem Alkali aufgelöst und aus diesem wieder durch Salzsäure ausgefällt.

Die Cholinsäure zeichnet sich von den übrigen Säuren der Galle dadurch aus, dass sie sehr voluminös und halb durchscheinend niederfällt, und dass sie diesen Zustand behält, wie lange man sie auch in der Flüssigkeit lässt. Sie bildet nach dem Trocknen ein grobes, erdiges, etwas abfärbendes Pulver. Sie ist eigentlich farblos, sie färbt sich aber während der chemischen Behandlung leichter als irgend eine der anderen Säuren, und wird durch Fällung nicht weiss erhalten, sondern graulich und am häufigsten gelb oder braun. Sie ist geschmacklos, wenn nicht ein wenig von ihrem Pulver hinten in den Schlund gelangt, wo dann ein schwacher aber deutlich bitterer Geschmack empfunden wird. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser und wird dabei gewöhnlich gelb oder, wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, braun. In kochendem Wasser ist sie viel weniger löslich als die Fellinsäure. Von Alkohol, auch wasserhaltigem, wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Aether löst sie wahrscheinlich höchst unbedeutend auf, das Ungelöste quillt darin zu einem halbflüssigen Magma auf, gleichwie die Cholsäure, aber wird nicht krystallinisch, wie lange man es auch in dem Aether liegen lässt. Wendet man grosse Quantitäten von Aether zu der Cholinsäure an, so kann man sie zuletzt auflösen, mit Zurücklassung des Gefärbten, wozu aber mehrere Tausend Gewichtstheile Aether erfordert werden. Bei der Abdestillirung des Aethers erhält man die Cholinsäure in Gestalt einer dünnen, durchsichtigen firnissähnlichen Haut, die sich auf der Innenseite des Glases absetzt. Aber diese farblose Säure bekommt durch Behandlung mit Alkali oder Baryt bald wieder einen Stich ins Gelbe.

Die Cholinsäure reagirt auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, sauer, so wie auch ohne alkoholische Lösung. Sie ist eine viel

schwächere Säure, als die Fellinsäure; sie treibt jedoch Kohlensäure aus zweifach kohlensauren Salzen aus und löst sich in diesen auf, wobei von einer gefärbten Säure der färbende Theil grösstentheils ungelöst bleibt, wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, aber schwächer wie die der Fellinsäure, sie schäumen in ihrer Lösung in Wasser wie diese, werden ausgefällt, wenn man darin kohlensaure Salze oder andere Salze von Alkalien auflöst, und trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen Massen ein. Kohlensäure, im raschen Strom in ihre Auflösung geleitet, fällt zweifach cholinsaures Alkali, und das Ammoniaksalz bleibt auch bei der freiwilligen Verdunstung als Bicholinat zurück, welches in Wasser weiss und schleimig wird. Cholinsaures Kali oder Natron, völlig gesättigt und freiwillig verdunstet, lösen sich auch nicht vollständig in Wasser wieder auf, aber dies rührt davon her, dass das Alkali während der Verdunstung ein wenig Kohlensäure aufnimmt.

Mit Erden und Metalloxyden bildet die Cholinsäure Verbindungen, welche sowohl in Wasser als in Alkohol löslich sind. Sie sind flockig, halbdurchscheinend, und kleben niemals zusammen, wie die fellinsauren Salze.

Das Barytsalz fällt flockig nieder; die Flüssigkeit enthält eine Spur cholinsauren Baryt gelöst, wird aber nicht durch barytwasser gefällt.

Die Salze der Kalkerde und Talkerde verhalten sich ebenso.

Das Thonerdesalz scheint löslich zu sein, weil Chlorzirkonium nicht durch cholinsaures Alkali gefällt wird.

Die Salze von Manganoxydul und Zinkoxyd verhalten sich ganz so, wie die Talkerde.

Das Bleioxydsalz ist ein flockiger, in Alkohol nicht löslicher Niederschlag.

Das Kupfersalz ist ein blassgrüner, kalbdurchscheinender Niederschlag.

Das Quecksilberoxydsalz scheint in Wasser löslich zu sein, weil Quecksilberchlorid nicht durch cholinsaures Kali gefällt wird.

Das Silberoxydsalz ist ein flockiger, weisser in Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag.

Die Bilicholinsäure ist der Bilifellinsäure ähnlich, aber sie löst sich nicht ohne Ueberschuss an Bilin oder ohne die Gegenwart von Bilifellinsäure in Wasser. Sie bildet sich leicht künstlich, wenn man Bilin mit einer Lösung von cholinsaurem Alkali vermischt, und dann das Gemisch mit Salzsäure ausfällt. Den äusseren Verhältnissen nach ähnelt sie der Bilifellinsäure, aber die künstliche wird durch Wasser zersetzt, welches wenigstens eine Portion von dem Bilin daraus auszieht. Sie bildet mit Bleioxyd ein basisches pflasterähnliches, in Alkohol unlösliches oder wenig lösliches Salz. In Barytwasser ist sie leicht löslich. Auch Aether löst mehr davon auf als von reiner Cholinsäure. Wird Cholinsäure mit Salzsäure von 1,13 kochend digerirt, so verwandelt sie sich in Dyslysin, welches in Betreff seiner Eigenschaften dem von der Fellinsäure ähnlich ist, aber durch Behandlung mit Kalihydrat und Alkohol wieder aus dem indifferenten Zustand zurückkehrt und dabei Cholinsäure und eine kleine Portion Fellinsäure liefert.

4. *Dyslysin.*

Wird frische Galle oder daraus erhaltenes Bilin längere Zeit mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich daraus unter Bildung von Taurin ein harzähnlicher Körper ab. Dieser harzähnliche Körper ist anfangs in Alkohol zum Theil löslich. Das Lösliche ist ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, mehr oder weniger in Verbindung mit Bilin, das ungelöst Zurückbleibende aber Dyslysin (von $\delta\upsilon\varsigma$ schwer und $\lambda\upsilon\sigma\omicron\varsigma$ Lösung). Wird die Behandlung mit den genannten Säuren aber längere Zeit fortgesetzt und die Concentration derselben verstärkt, so verwandelt sich nach und nach alle Cholin- und Fellinsäure in Dyslysin, das sowohl in Wasser als in Alkohol unlöslich ist.

5. *Biliverdin.*

So nennt Berzelius einen grünfärbenden Stoff der Galle, welcher aus ihrer alkoholischen Lösung durch Chlorbarium gefällt wird. Der dunkelgrüne Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und noch feucht mit Salzsäure übergossen, welche die Baryterde auszieht und Biliverdin zurücklässt. Durch Aether, der sich jedoch immer grün färbt, entfernt man daraus Talgsäure. Das so erhaltene Biliverdin löst sich nicht gänzlich in Alkohol.

Das in Alkohol Unlösliche ist nach Berzelius Biliverdin mit einem noch nicht näher bestimmten Thierstoff. Durch kohlensaures Alkali wird es mit grüner Farbe aufgelöst. Die alkoholische Lösung des Biliverdins überlässt man der freiwilligen Verdunstung oder verdunstet sie in der Wärme, im ersten Fall bleibt das Biliverdin in Gestalt eines fast schwarzbraunen, erdigen Körpers zurück, im zweiten Fall bildet es einen glänzenden, durchscheinenden, dunkelgrünen Ueberzug.

Das Biliverdin besitzt folgende Eigenschaften. Es ist grünbraun, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, wird beim Glühen zerstört, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakalische Producte zu liefern, enthält also keinen Stickstoff, hinterlässt aber reichlich eine poröse Kohle. In Wasser ist es unlöslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es leicht mit grüner Farbe aufgelöst, und daraus durch Säuren niedergeschlagen. In kohlensaurem Ammoniak gelöst und freiwillig verdunstet, verliert es das Ammoniak und wird darauf unlöslich in Wasser. Durch doppelte Zersetzung kann es mit andern Basen verbunden werden. Sein Farbenton variirt, manche Galle enthält es ganz grasgrün. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber in geringer Menge und daraus nicht durch Wasser gefällt. Die Lösung wird durch Wasser klar gelblich grün. In einer concentrirten Alkohollösung ist es beim Durchsehen fast roth. Von Aether wird es auch aufgelöst, meistens mit rother Farbe. Die Lösung ist tief gefärbt, enthält aber sehr wenig. Es verbindet sich auch mit Fett, welches damit grün wird, und färbt unter günstigen Umständen verschiedene Thierstoffe grün oder gelb, wozu eine äusserst geringe Menge Biliverdin erfordert wird. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es mit schöner grüner, und von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Es ist darin sehr leicht löslich, Salpetersäure fällt das Biliverdin aus seiner Verbindung mit Alkalien gleichwie andere Säuren, kommt ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzu, so wird es allmählig zerstört und die Lösung gelb.

Berzelius hält das Biliverdin für identisch mit dem Blattgrün und will es mit demselben drei Modificationen ¹⁾ wie dieses aus verschiedenen Gallen erhalten haben.

1) Ueber die Modificationen des Blattgrüns S. Annalen der Pharmacie. Bd. 27. p. 296.

Nach einer neueren Untersuchung¹⁾ über den Farbstoff eines menschlichen Gallensteins ist das Biliverdin als solches nicht in der Galle vorhanden, sondern ein Product der Metamorphose des eigentlichen Farbestoffs der Galle, den Berzelius Cholepyrrhin nennt. Dieser Farbstoff ist brandgelb wird aber unter dem Einfluss der Luft so wie durch Alkalien und Säuren grün. Nur Salpetersäure bewirkte darin sogleich eine rothe Färbung. Ich muss jedoch nach meinen Versuchen glauben, dass dieser Farbstoff auch an der Luft roth geworden sein würde, wenn Berzelius eine Auflösung desselben der Luft nur hinlänglich lange genug ausgesetzt hätte.

6. Bilifulvin.

So nennt Berzelius einen stickstoffhaltigen Körper, der beim Behandeln der eingetrockneten Ochsen-galle mit Alkohol zugleich mit Gallenschleim grösstentheils zurückbleibt. Um ihn zu erhalten wird der nach dem Behandeln der eingetrockneten Galle mit Weingeist bleibende Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und gleichzeitig feuchter Luft den Zutritt gestattet. Oder man wäscht den erwähnten Rückstand mit warmem Alkohol von 0,833 und setzt diesem so lange wasserfreien Alkohol zu, als noch etwas niederfällt. Man erhält das Bilifulvin endlich auch durch Behandlung des Rückstandes mit warmem Alkohol von 0,84. Der Alkohol wird dann wieder abgedunstet, die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die gelbe filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne zerdampft, der Rückstand in der möglichst kleinen Menge Wasser aufgelöst, und die klare Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, welcher blassgelb und leicht ist und schwierig zu Boden fällt. Die Lösung ist noch gelb, aber diese Farbe rührt hauptsächlich von dem in Alkohol löslichen extractiven Stoffe her, welcher den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches analog ist. Das niedergeschlagene Bilifulvin wird auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet, wobei es zusammenbackt und glänzend brandgelb wird.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Woehler u. J. Liebig. Bd. 43. p. 54.

Es ist in Wasser leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunstung als eine tief rothgelbe, durchscheinende harte Masse zurück, die zuletzt Risse bekommt und sich vom Glase ablöst. Einmal wurden nach der freiwilligen Verdunstung brandgelbe Krystalle erhalten. In fester Gestalt auf die Zunge gebracht, erregt es ein stehendes Gefühl ohne bestimmten Geschmack; aufgelöst ist es geschmacklos. Röthet feuchtes Lackmuspapier, jedoch nur schwach, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, löslich in wasserhaltigem und um so mehr je mehr Wasser er enthält. Unlöslich in Aether. Auf Platinblech zerbrannt bläht es sich auf, riecht thierisch und hinterlässt eine Asche von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk. Es ist demnach ein saures Salz. Wird seine Lösung mit Salpetersäure vermischt, so trübt sie sich, indem sich ein hellgelber leichter lockerer Niederschlag bildet.

Er ist die Säure des Salzes und kann Bilifulvinsäure genannt werden. Diese Säure ist unlöslich in Wasser und in Alkohol und röthet stark feuchtes Lackmuspapier. Mit Natron und Ammoniak bildet sie Bilifulvin. Ihre Verbindung mit Baryt ist pulverförmig, blassgelb, löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist. Mit Kalk geht sie eine in Wasser lösliche Verbindung ein. Das Thonerdesalz ist ein schmutzig gelber Niederschlag. Das Zirkonerdesalz ist löslich. Das Manganoxydsalz ist ebenfalls löslich, fällt aber auf Zusatz von ein wenig Ammoniak blassgelb und voluminös nieder. Wird an der Luft braun. Das Zinkoxydsalz ist ein voluminöser gelber Niederschlag. Das Kupferoxydsalz ist ein schmutzig blassgrüner Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd gibt mit Bilifulvin einen blassgelben Niederschlag. Schwefelwasserstoff scheidet daraus wieder Bilifulvin ab, der Niederschlag enthält demnach sowohl Natron als auch Bleioxyd. Quecksilberchlorid wird nicht durch Bilifulvin gefällt, aber die Flüssigkeit gelb. Silberoxyd verbindet sich damit voluminös, blassgelb; wird nach und nach tiefer gefärbt, bis ins Braun.

Berzelius Verfahren zur Darstellung der von ihm angenommenen Gallenstoffe.

Frische Galle wurde zur Abscheidung von Faden ziehendem Schleim durch Leinwand filtrirt. Ein Theil Schleim, der in der

Galle wirklich aufgelöst ist, geht dabei mit durch, ohne jedoch der Galle die Eigenschaft zu ertheilen in Faden zu fließen. Der Schleim, wahrscheinlich ein umgewandeltes Albumin, zeigt wie dieses einen coagulirten und nicht coagulirten Zustand. Er wird nicht durch Kochen aber durch Säuren und Alkohol coagulirt und dadurch aus der Galle abgeschieden. Wegen der leichten Entfernung durch Verdunsten und der fast nicht zurechenden chemischen Action auf die Galle ist der Alkohol hierbei vorzuziehen. Man versetzt die Galle mit ihrem gleichen Volumen Alkohol von 0,833 spec. Gewicht und filtrirt. Wird eine filtrirte Probe durch Zusatz von neuem Alkohol getrübt, so muss die Menge des ursprünglich zugesetzten Alkohols vermehrt werden. Der auf dem Filtrum zurückbleibende Schleim wird mit Alkohol von 0,90 ausgewaschen. Bei $+100^{\circ}$ getrocknet betrug er in einem Fall 0,231 von 1 pCt. des Gewichts der Galle, und hinterliess beim Glühen 0,026 von 1 pCt. des Gewichts der Galle Knochenerde, die sich ohne Kohlensäure zu entwickeln in Salzsäure löste.

Die durch Alkohol vom aufgelösten Schleim befreite Galle wird im Wasserbad und zuletzt in einem Oelbad von $+130^{\circ}$ zur Trockne verdampft. Die aufgeblähte wasserfreie Masse wird noch vor dem völligen Erkalten gepulvert, was keine Schwierigkeiten hat. Das Pulver in eine trockne Flasche gebracht ¹⁾, und wiederholt mit Aether übergossen, der absolut frei von Wasser und Weingeist ist. Der Aether zieht Gallenfett und etwas fettes Oel aus der Galle. Ersteres bleibt beim Verdunsten des Aethers krystallinisch zurück. Es betrug in einem Fall 0,016 von 1 pCt. des angewandten Gallenpulvers.

Wurde Galle ohne Schleim daraus niederschlagen mit Hülfe eines Oelbades bei $+130^{\circ}$ so lange eingetrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, so betrug der feste Rückstand 7,162 pCt. vom Gewicht der Galle, das Gallenfett betrug also in diesem Versuch nicht mehr als $\frac{1}{10000}$ vom Gewicht der angewandten Galle.

Will man das Cholesterin nicht besonders abscheiden, so wird die frische Galle im Wasserbade zur Trockne verdampft, darauf wieder in wasserfreiem Alkohol gelöst und filtrirt. Wir

1) Man bediene sich hierbei nicht eines Papier oder Kartenblatts, sondern eines dünnen Metallplättchens z. B. von Zink.

erhalten dann einen auf dem Filtrum bleibenden Rückstand und eine durchgegangene von Schleim befreite alkoholische Lösung der Galle.

Das auf dem Filtrum Zurückgebliebene wird so lange mit warmem oder kochendem Alkohol von 0,833 gewaschen, als dieser sich färbt und nach dem Erkalten auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol trübt. Das sich ausscheidende ist Bilifulvin (Vrgl. oben p. 60.) welches gesammelt und mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen wird.

Auch nach der Ausscheidung des Bilifulvins behält der Alkohol eine gelbe Färbung. Dies kommt von einem gelben Stoff, der dem in Alkohol löslichen extractähnlichen Stoff der Flüssigkeiten des Fleisches analog ist. Dieser Stoff bleibt zurück, wenn der Alkohol abdestillirt wird. Er gibt mit Bleizucker einen blassgelben, mit Bleiessig einen wenig gefärbten Niederschlag. Die Quantität dieses Stoffs ist sehr unbedeutend; sie betrug in einem Fall nicht mehr als 0,121 von 1 pCt. des Gewichts der frischen Galle.

Das in Alkohol von 0,833 Ungelöste betrug in einem Fall 0,4334 von 1 pCt. des Gewichts der Galle und enthielt Stoffe die dem Wasserextract des Fleisches ebenfalls analog sind.

Die filtrirte alkoholische Auflösung der Galle wird tropfenweise mit Barytwasser versetzt, welches Bilifulvin, Biliverdin und Talgsäure daraus niederschlägt. Der entstehende Niederschlag ist im ersten Augenblick schmutzig grau – gelb, wird aber bald grün.¹⁾

Der Barytniederschlag wird mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und dann mit kohlsaurem Ammoniak digerirt, welches die farbenden Stoffe fast gänzlich auszieht, das durch Ammoniak Ausgezogene, im Wasserbad zu Trocknen verdunstet, wird mit Wasser behandelt; es löst sich darin Bilifulvin, während ein Gemisch von Biliverdin und Talgsäure ungelöst zurückbleibt. Das beim Behandeln mit kohlsaurem Ammoniak Zurückbleibende ist kohlsaurer Baryt mit etwas Biliverdinbaryt und talgsaurem Baryt.

Die alkoholische Lösung der Galle ist nach Entfernung des Barytniederschlags schwachgelb, welche Farbe nach Berzelius nur von etwas zurückbleibendem Fleischextract herrührt. Sie wird, so lange ein Niederschlag entsteht, mit destillirter Schwe-

1) Die Darstellung des Gallengrüns siehe oben p. 58.

felsäure versetzt, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Es fällt zuerst schwefelsaurer Baryt und dann schwefelsaures Natron und Kali nebst einer Spur von schwefelsaurem Ammoniak nieder. Bewirkt Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr, so lässt man die Flüssigkeit einige Stunden wohl verschlossen stehn und filtrirt. Sie ist dann frei von Basen. (?)

Die schwefelsauren Basen, mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Filtriren vom schwefelsauren Baryt getrennt, wogen nach dem Glühen in einem Versuch 0,91 von 1 pCt. der Galle und zeigten eine Spur von Eisenoxyd.

Nach Entfernung der durch Schwefelsäure ausgefällten Basen wird die alkoholische Lösung der Galle mit ein wenig Wasser vermischt und in eine Retorte gebracht, welche reines frisch gefälltes und noch feuchtes kohlensaures Bleioxyd enthält. Unter wiederholtem Umschütteln verbleibt sie hierin 24 Stunden dann wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt, und durch filtriren das entstandene schwefelsaure Bleioxyd so wie das überschüssige kohlensaure Bleioxyd entfernt. Das in der Flüssigkeit sich gelöst habende Blei entfernt man durch Schwefelwasserstoff. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung ist milchig und wird so lange noch mit Wasser verdünnt, als diese Beschaffenheit sichtlich zunimmt. Dann wird sie 24 Stunden oder länger ruhig stehn gelassen. Es scheiden sich dabei bräunliche ölähnliche Tropfen auf der Oberfläche aus, die beim Filtriren durch ein feuchtes Filter zurückbleiben, die durchgegangene Flüssigkeit lässt man abermals 24 an einem warmen Ort von etwa $+ 80^{\circ}$ stehen, wobei sich noch mehr Fett (?) in Form einer klebrigen weichen Masse ausscheidet, ohne dass jedoch die Flüssigkeit klar wird, selbst nicht durch Filtriren ¹⁾. Beim Erhitzen nimmt die Trübung zu, klärt sich aber nach dem Erkalten bis zu dem früheren Grade wieder auf. (?) Die so viel als möglich durch Filtriren von Fett befreite wässerige Lösung wird in einer offenen Schale auf dem Wasserbade mit geschlämmtem reinem Bleioxyd

1) Schon Gmelin hat die Erfahrung gemacht, dass Gallenharz bei Gegenwart von wenig Picromel sich milchig in Wasser löst und in dieser Beschaffenheit durch alle Filter geht.

digerirt, so lange als dadurch eine pflasterähnliche Masse gebildet wird, dann lässt man erkalten und filtrirt. Die pflasterähnliche Masse ist eine Verbindung von Bilicholinsäure und Bilifellinsäure mit Bleioxyd. In der Flüssigkeit bleibt freies Bilin gelöst.

Die filtrirte Bilinlösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet, bis der Rückstand zerspringt. In Alkohol wieder aufgelöst bleibt ein weisser bleihaltiger Stoff zurück. Von diesem scheidet sich noch mehr aus, wenn die Flüssigkeit noch einige Tage steht. Sie wird filtrirt und von neuem zur Trockne verdunstet. Das dann Zurückbleibende ist Bilin jedoch etwas gelblich gefärbt von zurückbleibendem Fleischextract. Ist das Bilin rein, so darf Schwefelsäure darin keine Trübung bewirken. Entsteht Trübung so ist es bleihaltig.

Die pflasterähnliche Bleiverbindung wird von anhängender Bilinlösung durch wiederholtes Kneten in Wasser befreit. Sie ist in der Kälte spröde und wird gepulvert.

Man kann nun damit ein doppeltes Verfahren einschlagen.

I. Das Pulver wird in gelinder Wärme wiederholt mit Alkohol von 0,833 übergossen, so lange dieser noch davon etwas auszieht. Der Rückstand wird dann mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali ausgekocht. Das Natron oder Kali zieht die darin enthaltene Talgsäure und Bilicholinsäure aus, welche durch Schwefelsäure wieder gefällt werden, während bilinhaltige Schwefelsäure in der Lösung bleibt. Durch Sättigen mit kohlensaurem Bleioxyd oder kohlensaurem Kalk, wird die Schwefelsäure von Bilin getrennt. Die Flüssigkeit dann filtrirt, bei Gegenwart von etwas geschlämmttem Bleioxyd abgedunstet, abermals filtrirt und eingetrocknet. Aus dem getrockneten Rückstand zieht dann wasserfreier Alkohol das Bilin aus.

Die durch Schwefelsäure ausgeschiedene Talgsäure und Bilicholinsäure werden zuerst mit wenig Aether behandelt, welcher die erstere auszieht, dann mit mehr Aether, welcher Cholinsäure auflöst, jedoch sehr schwer, und man erhält zunächst eine Flüssigkeit aus der Bleioxyd von neuem Bilin auszuscheiden vermag. Aber dieses endigt bald, und der Aether lässt dann eine halbflüssige, in Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche nicht mehr Bilin abscheidet, und welche einem geringen Theile nach von dem Aether aufgelöst wird. Diese ist eine Bilicholinsäure

im Minimum des Bilingehalts. B. hielt sie lange für eine eigne Säure. Sie löst sich leicht in Barytwasser auf und wird durch Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen entweder in Gestalt einer zusammengebackenen beim Trocknen halbdurchsichtigen Masse gefällt, oder, wenn die Fällung in einer verdünnten Lösung geschieht in Form einer milchigen Trübung, die sich nicht in einen Niederschlag und eine klare Flüssigkeit scheidet, wohl aber sich durch Filtriren klären lässt. Die Säure welche dann auf dem Filtrum bleibt bildet beim Trocknen einen durchscheinenden glänzenden Firniss.

Diese Säure lässt sich in Bilin und Cholinssäure auf die Weise zerlegen, dass man sie in kohlen saurem Natron auflöst, die Lösung mit bedeutend überschüssiger Schwefelsäure füllt und die gefällte Säure abscheidet. Ein Theil Bilin bleibt mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst und kann aus dieser erhalten werden. Das ungelöste Barytsalz wird mit Alkohol behandelt, der eine kleine Portion einer, aus dem Bilin durch Einwirkung der Schwefelsäure neugebildeten Fellinsäure auszieht; aus dem ungelösten cholinsauren Baryt wird dann die Cholinssäure auf die bereits erwähnte Weise dargestellt.

Das durch Alkohol von 0,833 Ausgezogene wird im Wasserbad bis zu einem gewissen Grade verdunstet. Die Verdunstung darf nie so weit gehn, dass sich aus der Lösung etwas abscheidet. Dann wird sie durch Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalt befreit, filtrirt; das Schwefelblei, mit Schwefelwasserstoff haltigem Alkohol ausgewaschen und hierauf die ganze Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Der trockne Rückstand wird dann wieder in wasserfreiem Alkohol gelöst, wodurch etwas Taurin ungelöst zurückbleibt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Syrupconsistenz verdampft und in einem Glaskolben mit Aether übergossen, der frei von Alkohol sein muss; ein Wassergehalt schadet nicht. Der Kolben, mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung gesetzt, wird gelinde erhitzt, bis die Hälfte des Aethers übergegangen ist. Darauf lässt man erkalten und giesst den Aether ab. Diese Operation muss einige Mal wiederholt werden, so lange als der Aether noch etwas auszieht. Der Aether zieht Bilifellinsäure und Bilicholinsäure aus und lässt eine Portion derselben Säuren in Verbindung mit Bilin zurück. Die Wirkung des Aethers kann jedoch sehr verstärkt werden,

wenn man zuvor ein Paar Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Diese dürfen jedoch keinen Niederschlag bewirken. Man hat nun eine ätherische Lösung und einen syrupartigen Rückstand.

A. Die Aetherlösung wird bis zur Trockne abdestillirt. Es bleibt ein, in kaltem Wasser unlöslicher, schwach gelber, klarer Rückstand. Dieser wird bis zur Uebersättigung mit verdünntem Barytwasser versetzt. Das Gemisch eine Weile gekocht und dann erkalten gelassen, wobei sich die mit Baryt in Verbindung getretenen Säuren zu Boden setzen ¹⁾. Man giesst die alkalische Flüssigkeit davon ab und verdunstet sie auf ein geringeres Volumen. Dabei setzt sich fellinsaurer Baryt vermischt mit kohlen-saurem Baryt in Gestalt einer halbflüssigen in der Kälte spröden Masse ab. Das aufgelöst Gebliebene wird mit kohlen-saurem Alkali ausgefällt, filtrirt und die Säuren ausgefällt. Der nach dem Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit zurückbleibende Bodensatz wird abermals mit Aether behandelt, der einen Theil auflöst und einen anderen zurücklässt.

Diese neue Aetherlösung wird bis zur Trockne abdestillirt, der gelbliche Rückstand in Alkohol von 0,84 gelöst, mit kohlen-saurem Natron versetzt und der Alkohol wieder abgedunstet. Man erhält dann, bedeckt von der zugesetzten Natronlösung, einen harzähnlichen gelblichen in der Kälte spröden Körper ²⁾, der noch einmal einer ähnlichen Behandlung unterworfen wird. Die Natronlösungen werden zusammengegossen, der harzähnliche Körper mit reinem Wasser ausgekocht und dieses den Natronlösungen zugefügt. Säuren scheiden daraus fette Säuren und Cholin-säure, die auf die vorhin angeführte Weise durch Aether geschieden werden.

Die auf diese Art erhaltenen Säuren werden mit Barytwasser behandelt, das ungelöste Barytsalz mit Alkohol digerirt, der davon nicht aufgelöste cholinsaure Baryt durch kohlen-saures Natron

1) Wie man daraus Cholinsäure abscheidet, ist oben bei der Cholin-säure p. 56. angegeben worden.

2) Berzelius versuchte vergeblich die Natur dieses Körpers zu erforschen. Er hielt ihn für eine Verbindung von Fett mit einer der Gallensäuren. Er hoffte mit Terpentinöl das Fett ausziehen zu können, allein das Oel löste alles auf. An Kali gebunden und mit Salzsäure daraus gefällt erschien er als ein Gemisch von Fillinsäure und Cholinsäure. Wegen der leichten Löslichkeit dieses harzartigen Körpers in Alkohol nennt ihn Berzelius Eulysin.

zersetzt, und aus dieser Natronlösung die Säure durch Salzsäure gefällt¹⁾.

Das, was der Aether von den Barytverbindungen ungelöst zurückgelassen hat, wird in Alkohol von 0,85 bis 0,86 aufgelöst. Was nun der Alkohol auflöst ist fellinsaurer Baryt. Die Lösung wird durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gefällt, der Alkohol verdunstet, die Wasserlösung filtrirt, und durch Salzsäure gefällt, wobei man gewöhnlich eine reine schneeweisse Fellinsäure erhält.

Das bei der Behandlung mit Alkohol Zurückbleibende wird durch warme Salzsäure zersetzt, wobei gewöhnlich ein Klumpen Talgsäure und Cholinsäure zurückbleibt, die durch Aether getrennt werden. Die ungelöste Cholinsäure wird in kohlensaurem Natron gelöst und daraus wie schon erwähnt durch Salzsäure gefällt.

B. Der syrupartige in Aether unlösliche Rückstand wird mit ein wenig Wasser verdünnt und mit geschlammtem Bleioxyd behandelt, wobei abermals eine pflasterähnliche Bleiverbindung und eine Bilin haltige Flüssigkeit entsteht. Wurde wie oben p. 67. erwähnt ein wenig Schwefelsäure angewendet, um die Wirkung des Aethers eingreifender zu machen, so ist die Flüssigkeit sauer. Dann muss dieselbe erst mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt werden. Darauf behandelt man die Flüssigkeit in der Wärme mit geschlammtem Bleioxyd. Die neue pflasterähnliche Verbindung kann ganz nach den schon erwähnten Vorschriften behandelt werden, und man kann auf diese Weise fortfahren die Masse in mit Bilin übersättigte und in bilinfreie Säuren zu zerlegen.

II. Ein anderes Verfahren mit der gepulverten pflasterähnlichen Bleiverbindung besteht darin, sie sogleich mit kohlensaurem Natron zu zerlegen. Sie wird dann in der Wärme mit kohlensaurem Natron zersetzt, die filtrirte Natronlösung concentrirt und so lange mit Schwefelsäure, der vorher ihr gleiches Volumen Wasser beigemischt worden war, versetzt, als noch eine Trübung erfolgt. Das trübe Gemisch wird stark geschüttelt. Es

¹⁾ Vrgl. die Darstellung der Cholinsäure aus cholinsaurem Baryt oben p. 56.

klärt sich dabei auf und eine terpenthinartige Masse setzt sich an den Wänden des Gefäßes ab. Die Schwefelsäure löst hierbei eine nicht unbedeutende Menge Bilin auf und eine an den Säuren der Galle um so reichere Verbindung fällt nieder.

Die saure Flüssigkeit wird von dem Bodensatz abgegossen und filtrirt. Enthält sie zu wenig Schwefelsäure, so bringt Schwefelsäure darin eine neue Trübung hervor, enthält sie zuviel, so bewirkt Wasser eine Trübung, indem dadurch die von überschüssiger Schwefelsäure aufgelöste Bilifellinsäure sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ausscheidet.

Die filtrirte, saure Flüssigkeit wird mit reinem kohlensaurem Bleioxyd gesättigt. Man kann dazu auch kohlensauren Baryt oder Kalk anwenden. Die neutralisirte filtrirte Flüssigkeit wird über ein wenig geschlämmtem Bleioxyd ¹⁾ abgedunstet, von diesem wieder filtrirt, eingetrocknet, und aus dem Rückstand das Bilin durch wasserfreien Alkohol ausgezogen, welcher schwefelsaures Natron ungelöst lässt. Das so erhaltene Bilin ist ganz rein und ziemlich reichlich.

Die abgesetzte terpenthinähnliche Masse lässt man abtropfen, löst sie in wenig Wasser zu einem dünnen Syrup und behandelt diesen mit Aether auf die schon angegebene Weise. Hierbei erhält man eine Lösung der Säuren der Galle in Aether, und eine schwefelsäurehaltige Bilinflüssigkeit, die beide auf die ausführlich angegebene Weise behandelt werden, und dies wiederholt man einige Mal.

Hierbei kommt man zuletzt auf den Punct, dass Aether keine bilinhaltige Flüssigkeit mehr abscheidet, sondern ein Magma zurücklässt, welches mit Baryt ein in Wasser leicht lösliches Salz gibt, und welches entweder Bilicholinsäure allein ist, oder Bilicholinsäure eingemischt enthält, je nachdem die letztere in der Galle enthalten war oder nicht.

Untersuchungen von Kemp, Thayer und Schlosser.

Im Jahr 1843 erwachte ein allgemeineres Interesse an der Galle, und es wurden in diesem Jahr von Liebig und dessen

¹⁾ Das Bleioxyd dient zur Entfernung von Bilifellinsäure, welche vielleicht in der Flüssigkeit enthalten sein könnte, als neutrales bilifellinsaures Bleioxyd.

Schülern darüber neue Untersuchungen angestellt. Alle kamen jedoch darin überein, dass die alte Ansicht von der seifenartigen Natur der Galle die richtige sei.

Zuerst trat für diese Lehre Dr. Kemp aus Cambridge auf.¹⁾ Nach seinen Untersuchungen erklärte er die Galle zusammengesetzt aus einem electronegativen Körper, den er Gallensäure nennt und aus Natron. Die Gallensäure ist nach ihm nicht die Choleinsäure von Demarçay, denn sie wird durch Essigsäure aus ihrer Natronverbindung gefällt. Ebenso wenig ist sie das Bilein von Berzelius, denn sie wird durch Kohlensäure nicht vom Natron getrennt. Die Gallensäure isolirt darzustellen wurde von Kemp nicht versucht. Er verfuhr mit der Galle auf eine dreifache Art und erhielt in allen drei Fällen bei den Analysen sehr übereinstimmende Resultate, woraus er folgerte, dass der untersuchte Körper jedesmal derselbe gewesen sei.

1. Bis zur Extractconsistenz eingedampfte Galle wurde zur Entfernung des Schleims mit Alkohol von 850 sp. Gew. behandelt und die Lösung filtrirt. Das Filtrat im Vacuo über Schwefelsäure abgedampft; der Rückstand pulverisirt und mit Aether, der frei von Alkohol und Wasser war, das Fett ausgezogen. Der Rückstand wieder getrocknet, mit Alkohol von 840 sp. Gew. behandelt, die Lösung filtrirt, eingetrocknet pulverisirt und analysirt.

0,253 Gr. gaben: 0,538 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

Dieses gibt auf 100 Thl. reducirt:

Kohlenstoff 58,46 p. C. und Wasserstoff 8,30 p. C.

2. Eine wie im ersten Fall erhaltene weingeistige Lösung der Galle wurde mit Barytwasser in geringem Ueberschuss niedergeschlagen und filtrirt. Der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, abermals filtrirt, der Lösung $\frac{1}{3}$ Vol. Aether zugesetzt, und nach wiederholtem Schütteln so lange mit Wasser vermengt, bis die Flüssigkeit opak wurde. In der Ruhe scheidet sich darauf die Lösung in zwei Schichten; die obere ätherhaltige enthält die ausgezogenen freien Fette, die untere ist die zu untersuchende Substanz; sie wird im Oelbad bei 110° völ-

1) Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand 1843 Bd. 28. p. 154.

lig getrocknet, mit Aether ausgezogen, bis dieser keinen Rückstand mehr gibt, und dann mit ihr verfahren, wie im vorigen Fall.

0,300 Gr. gaben:

0,639 Kohlensäure und 0,238 Wasser

Diess entspricht 58,46 p. C. Kohlenstoff und 8,81 p. C. Wasserstoff.

3. Die auf die angegebene Weise erhaltene Lösung der Galle in Alkohol wurde mit Baryt präcipitirt, filtrirt und dem Filtrat überschüssige, 5 Thl. Wasser haltige, Schwefelsäure zugesetzt. Die Flüssigkeit von den niederfallenden schwefelsauren Salzen abfiltrirt, wie im vorigen Fall durch Aether von Fett befreit, dann wieder mit kohlensaurem Natron gesättigt, filtrirt, abgedampft und im Oelbad getrocknet etc. Der schliesslich erhaltene Körper hatte genau dieselben Eigenschaften wie in den beiden vorigen Fällen. Essigsäure schlug in allen drei Fällen nichts nieder.

0,244 Gr. gaben:

0,523 Kohlensäure und 0,187 Wasser

Diess entspricht 58,8 p. C. Kohlenstoff und 8,51 p. C. Wasserstoff.

Stellt man die Resultate zusammen, so erhält man:

	1.	2.	3.
--	----	----	----

Kohlenstoff	58,46	58,46	58,8
-------------	-------	-------	------

Wasserstoff	8,30	8,81	8,51
-------------	------	------	------

Es wurden nun 452 Gr. Galle bei 110° im Oelbad getrocknet und im Platintiegel so langsam und vorsichtig wie möglich verbrannt. Sie hinterliessen 11,7 p. C. Asche, welche bestand

aus kohlensaurem Natron 11,16

Chlornatrium 0,54

das Atomengewicht der Gallensäure, aus Obigem berechnet, ergibt sich gleich 5586.

Zur Entfernung jeden Zweifels über die Existenz von Sulphaten und Phosphaten wurde obige Asche mit Essigsäure eingesäuert, und mit Chlorbarium versetzt, es entstand aber kein Niederschlag. Ein weiterer Versuch bewies ebenso die Abwesenheit von Phosphaten. Auch die Base wurde auf Kali mit Platinchlorid geprüft, es entstand aber kein Niederschlag. Ferner ergaben:

0,194 Gr. Substanz: Kohlensäure 0,423

Wasser 0,156

Hieraus ergibt sich auf 100 Thl. 59,9 Kohlen und 8,9 Wasserstoff. Nach Abzug der anorganischen Substanz bleibt:

Kohlenstoff 64,60

Wasserstoff 9,62 p. C.

Um sicher zu sein, dass keine Fettsäuren mit Natron in Verbindung geblieben seien, wurde das Präparat wiederholt mit Aether erhitzt. Der Aether hinterliess beim Verflüchtigen durchaus keinen Rückstand. Das gallensaure Natron wurde abermals in Weingeist von 80 sp. Gew. gelöst und analysirt. 0,607 Gr. gaben bei der Verbrennung 11,5 p. C. Asche, welche enthielt:

kohlensaures Natron 11,13

Chlornatrium 0,37

Das Atomengewicht ergibt sich hieraus = 5644.

Die Asche vor der Bestimmung des Chlornatriums mittelst Silberacetat mit Essigsäure neutralisirt, entwickelte deutlich einen Geruch nach Schwefelwasserstoff; mit Bleisalzsolution befeuchtetes Papier wurde geschwärzt. Der Schwefelgehalt ist jedoch jedenfalls sehr gering.

Ferner ergaben:

0,1525 Gr. Substanz: Kohlensäure 335

Wasser 120.

Diess entspricht 60,38 p. C. Kohlenstoff und 8,74 p. C. Wasserstoff, oder nach Abzug der Asche;

Kohlenstoff 64,85 p. C.

Wasser 9,4

Drei Analysen zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes ergaben nach Abzug der anorganischen Substanz:

1. 0,291 Gr. gaben Platinsalmiak 156

oder Stickstoff 3,7 p. C.

2. 0,456 Gr. gaben Platinsalmiak 231

oder Stickstoff 3,40 p. C.

3. 0,346 Gr. nach Gay-Lussac's Methode analysirt,

ergaben Stickstoff 3,48 p. C.

In einer späteren besonderen Schrift ¹⁾ hat Kemp noch folgende Analysen zusammengestellt, mitgetheilt.

1) A letter to Prof. Liebig on some misrepresentations contained in the second edit. of his work entitled: animal chemistry. London Longman Brown and Comp. 1844.

Unorganische Bestandtheile.

	Ochsengalle.	Menschengalle.	Tiebergalle.	Leopardengalle.
Soda	6,53	6,6	5,2	4,6
Chlornatr.	0,37	1,7		

Organische Bestandtheile.

	I.	II.	I.	II.	Bleisalz		
Kohlenstoff	64,60	64,85	68, 4	68, 3	69, 6	62,1	59, 8 59, 5
Wasserstoff	9,62	9,40	10,13	10,00	11, 8	9,3	9,49 10, 0
Stickstoff	3,40	3,40	3,44	3,50	6, 0		4,60 4,60
Sauerstoff	22,38	22,35	18, 2	18, 3	12,60		25,11 25,90

Kurz nach der Abhandlung von Kemp erschien von Liebig selbst eine Mittheilung über die Galle ¹⁾, worin ausser dem schon Bekannten vorläufig die Resultate, welche seine Schüler erhalten hatten, mitgetheilt wurden.

Bemerkenswerth ist hierin, dass die Galle durch thierische Kohle vollständig entfärbt werden kann und dass die gereinigte Galle aus ihrer wässerigen Auflösung durch dreifach basisch essigsäures Bleioxyd vollständig niedergeschlagen wird, so dass nur eine der etwas löslichen Bleiverbindung entsprechende Menge organische Substanz in Lösung bleibt.

Das Gallensüss von Gmelin und das Bilin von Berzelius sind nichts anderes, als reine Galle, die nicht gefällt worden ist.

Ueber die Zusammensetzung der von Farbstoff und fetten Säuren gereinigten Galle gibt Liebig folgende Zusammenstellung:

	Kemp.		Enderlin. Theyer u. Schlosser.				
Kohlenstoff	56,46	58,47	59,9	58,28	58,00	58,49	59,48
Wasserstoff	8,30	8,81	8,9	9,20	8,09	8,48	8,47
Stickstoff	3,70	4,21					
Sauerstoff	22,64	25,76					
Natron	6,53	6,53					
Kochsalz	0,37	0,54					

Nach Abzug der fixen Bestandtheile erhält man für die Zusammensetzung des mit Natron verbundenen Körpers:

Kohlenstoff	63,7
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	3,9
Sauerstoff	23,4

1) Ann. d. Chem. u. Pharmacie von Woehler u. Liebig Bd. 47. p. 1.

Nimmt man an, dass das Natron als neutrales kohlen-saures Natron nach der Verbrennung zurückbleibt, so enthalten 100 Theile reine Galle 64,9 Kohlenstoff.

Den stickstoffhaltigen mit Natron in Verbindung stehenden Körper der Galle hat man allen Grund für eine Säure zu halten, da ihm die Fähigkeit zukommt, Natron zu neutralisiren. Die kleinste Menge Essigsäure reicht hin, die schwach alkalische Reaction der Galle aufzuheben. Häufig reagirt die Galle auch gar nicht einmal alkalisch.

Die Gallensäure besitzt nach Liebig folgende Eigenschaften. Sie ist farblos oder schwach gelblich, von harzartiger Beschaffenheit leicht zu pulvern. Zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an. Schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, sehr leicht in allen Verhältnissen in Wasser. Die Auflösung reagirt stark sauer. Die wässerige verdünnte Lösung bleibt nach mehrtägigem Stehen klar und farblos, wird durch Essigsäure nicht gefällt; verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure bewirken darin eine milchige Trübung, und es setzen sich an den Wänden des Gefässes harzähnliche Flocken, oder öartige Tropfen ab. Ueberschüssige Säure macht den Niederschlag augenblicklich wieder verschwinden.

Die Gallensäure ist nicht flüchtig auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie, bläht sich auf, brennt mit stark russender Flamme, hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche, wenn sie frei von alkalischen Basen ist, ohne Rückstand verbrennt¹⁾. Liebig nimmt an, dass die doppelte Anzahl der Elemente der Gallensäure mit 3 Atom. Natron in der Galle in Verbindung treten.

Darstellung. In einer Auflösung von 8 Theilen trockner gereinigter Galle in Alkohol löst man in der Wärme 1 Theil verwiterte Kleesäure auf, erhitzt zum Sieden und lässt die Mischung 10 — 12 Stunden ruhig stehen. Bei der Auflösung der Oxalsäure scheidet sich sogleich ein weisser Brei von oxalsaurem Natron in feinen Krystallen ab, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt mit etwas Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Bleioxyd digerirt, bis alle Reaction auf Oxalsäure verschwunden ist. Einen Bleigehalt entfernt man durch Schwefelwasserstoff und dampft sodann im Wasser beide

1) Die nach Liebig dargestellte Gallensäure enthält jedoch immer einen alkalischen Rücksand.

zur Trockne. Statt der Kleesäure lässt sich auch trocknes salzsaures Gas anwenden. Die überschüssige Salzsäure wird zuerst durch Abdampfen im Wasserbad und dann durch fein zerriebenes Bleioxyd entfernt.

In Bezug auf die von Berzelius gewählten Ausdrücke Bilinsäure, Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure Cholansäure sagt Liebig, dass sie sich nicht auf eigenthümliche wohl characterisirte Körper beziehen, sondern nur gewählt wurden zur Bezeichnung gewisser Veränderungen, welche die organische Substanz der Galle durch Zersetzung erlitten hat.

Kurz nach den vorstehenden Mittheilungen Liebig's erschienen die Untersuchungen von Thayer und Schlosser¹⁾.

In Folge dieser Untersuchungen und deren Resultate hielten sie es nunmehr für unzweifelhaft, dass die Galle wirklich ein Natronsalz sei und eine constante Zusammensetzung habe. Die Analysen von Kemp und Demarcay stimmten mit ihren eigenen vollkommen überein. Sie fanden in der durch Bleiessig ausgefällten Gallenlösung nur noch sehr wenig organische Substanz; und erkannten dieselbe als durch essigsaures Alkali gelöst gebliebene unveränderte Galle. Der Gang ihrer Untersuchungen war wie folgt.

Frische Ochsegalle wurde durch Leinwand geseiht und im Wasserbad zur Extractdicke verdampft. Die eingedickte Galle wurde in Alkohol von gewöhnlichem Wassergehalt ohne Wärme anzuwenden durch Schütteln gelöst. Der Lösung so lange noch mehr Alkohol zugesetzt, bis eine filtrirte Probe dadurch nicht mehr getrübt wurde. Die hierdurch von allem Schleim befreite Galle wurde filtrirt, und mit wohlausgewaschenem Beinschwarz unter Umschütteln so lange in Berührung gelassen, bis sie sich vollkommen entfärbt hatte. War nach zwölf Stunden die Galle noch nicht völlig entfärbt, so wurde noch etwas mehr Beinschwarz hinzugefügt und abermals einige Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtrirt. Die Flüssigkeit ging klar und farblos durch und erhielt nur bei ihrer Concentration einen Stich ins Gelbe. Sie wurde aufs Wasserbad gebracht und bis zur Consistenz eines leichten Syrups abdestillirt, darauf wiederholt mit Aether übergossen und geschüttelt, bis dieser nichts mehr auszog. Auf dem

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 48. p. 77. u. f.

Wasserbad abgedampft blieb dann eine klebrige harzige Masse zurück, die bei weiterem Trocknen sich leicht zu Pulver reiben liess. Das Pulver zog an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an, löste sich leicht und vollkommen mit kaum merklicher alkalischer Reaction in Wasser, eben so in wasserfreiem und wässerigem Alkohol, aber nicht in Aether. Beim Verbrennen hinterblieb eine Natronasche, die, mit Säuren übergossen, Kohlensäure entwickelte und mit Silbersolution einen bedeutenden Chlorgehalt anzeigte. Die wässerige Auflösung der Galle zeigte mit Essigsäure und Oxalsäure keine Reaction. Durch concentrirte Salzsäure entstand nach einigen Stunden eine Fällung einer harzigen Masse. Die überstehende Salzsäure zeigte dann einen Natrongehalt. Salpetersaures Silberoxyd bewirkte einen pflasterartigen weissen Niederschlag, der sich bald bräunte. Eisenchlorid gab einen rothen schmierigen Niederschlag. Zinnchlorid schlug alle organische Substanz vollkommen in weissen Flocken nieder. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällte die Galle weiss und flockig. In der abfiltrirten Flüssigkeit brachte Bleiessig einen neuen Niederschlag hervor. Wurde die Galle aber vorher mit Essigsäure versetzt, so bewirkte Bleizucker keine Fällung und Bleiessig erst dann, wenn die Lösung nicht mehr viel freie Essigsäure enthielt, und diese durch den zugesetzten Bleiessig neutralisirt worden war. Durch Bleiessig kann der organische Bestandtheil der Galle vollkommen gefällt werden. Barytwasser, lösliche Barytsalze, Kalkwasser, Quecksilberchlorid bewirken keinen Niederschlag.

Die Auflösung der Galle in Alkohol verhielt sich im Allgemeinen wie die wässerige Lösung. Eine concentrirte Lösung von Oxalsäure bewirkt in der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit¹⁾ einen krystallinischen Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt keine Fällung und Bleiessig eine schwache, die durch Zusatz von Bleizucker verschwindet. Die Niederschläge dieser Bleisalze in einer wässerigen Auflösung der Galle sind in Alkohol löslich. Durch Kalkwasser und Barytwasser entstehen Trübungen, die durch Zusatz von Wasser verschwinden.

Eisenchlorid und Quecksilberchlorid bewirken in der weingeistigen Lösung keinen Niederschlag. Durch Zinnchlorür entsteht eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Zur Ele-

1) Vielmehr sogleich.

mentaranalyse wurde die Galle bei 100° C. im Luftstrom getrocknet.

Analyse der reinen Galle.

I. 0,463 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9769 Kohlensäure und 0,3373 Wasser.

II. 0,524 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,1146 Kohlensäure und 0,3999 Wasser,

III. 0,384 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8306 Kohlensäure und 0,2927 Wasser.

0,2405 gaben nach der Methode von Varrentrap und Will 0,1375 Platinsalmiak.

0,462 gaben 0,063 Asche oder 13,63 p. Ct.

0,446 „ 0,0617 „ „ 13,0 „

0,5975 „ 0,084 „ „ 14,05 „

0,5065 „ 0,2087 „ „ 13,85 „

Diese Asche gab 0,1315 Chlorsilber; diess entspricht 3,56 pCt. Kochsalz. Dieses abgezogen von der Asche, bleiben 10,29 pCt. kohlensaures Natron, dieses entspricht 6,08 pCt. reinen Natrons.

Diese Zahlen entsprachen in 100 Thl. folgender Zusammensetzung :

	I. 1)	II.	III.
Kohlenstoff	57,00	58,49	59,48
Wasserstoff	8,09	8,48	8,47
Stickstoff	3,62	„	„
Sauerstoff	20,65	„	„
Natron	6,08	„	„
Kochsalz	3,56	„	„

Behandlung der Galle mit Bleiessig.

Ein Theil der von Schleim, Fett, Farbstoff u. s. w. gereinigten Galle wurde in Wasser gelöst und nach und nach in verdünnten Bleiessig eingetragen, in der Art, dass die Lösung immer alkalisch blieb. Wenn man nun etwas erwärmt und die Flüssigkeit mit einem Glasstab umrührt, so bildet sich am Boden des Gefässes und an dem Glasstab eine weisse, zähe, pflaster-

1) Nimmt man an, dass bei der Verbrennung mit Kupferoxyd das Natron als neutrales kohlensaures Salz zurückbleibt, so muss dieser Analyse noch 1,1 pCt. Kohlenstoff zugerechnet werden.

ähnliche Masse. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und die Pflastermasse so lange mit kaltem destillirtem Wasser durchgeknetet, bis das Wasser keinen Natron oder Bleigehalt mehr entdecken liess. Alles Chlorblei lässt sich jedoch so nicht entfernen, man löst deshalb die Pflastermasse in Alkohol in der Wärme auf und filtrirt, wobei das Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es bildet dann eine reine weisse leicht zu pulvernde Masse, die sich ohne Rückstand in Alkohol löst. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in kochendem schäumt sie und wird klebrig.

Die alkoholische Lösung wird durch Schwefelsäure vollständig zerlegt. Nach der Zerlegung ist die Flüssigkeit anfangs farblos, trübt sich aber an der Luft in kurzer Zeit. Zerlegt man eine alkoholische Lösung mit Schwefelsäure in der Wärme, so entstehen an den Wänden des Gefässes Farben, die vom blauen ins violette und dunkelgrüne übergehen. Bringt man auf das trockne Bleisalz einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so bildet das Ganze in Kurzem eine dunkelgraue schleimige Masse. Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab mit chromsaurem Blei verbrannt, folgende Resultate:

Analyse des gallensauren Bleioxyds.

I.	0,805	Substanz	gaben	1,194	Kohlensäure u.	0,429	Wass.
II.	0,3955	"	"	0,587	"	0,213	"
III.	0,661	"	"	0,9865	"	0,346	"
	0,459	"	"	0,166	Platinsalmiak		
	0,6782	"	"	0,3418	schwefelsaures Bleioxyd.		
	0,707	"	"	0,355	"		"

Demnach ist die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	40,78	40,81	41,04
Wasserstoff	5,92	5,98	5,81
Stickstoff	2,29	"	"
Sauerstoff	13,95	"	"
Bleioxyd	37,06	36,93	

Es entstand nun die Frage, ob die organische Substanz der Galle wirklich unzersetzt und vollkommen in die Bleiverbindung übergegangen sei. Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Theil des Bleisalzes in kochendem, destillirten Wasser vertheilt

und so lange krystallisirtes, kohlensaures Natron zugesetzt, bis unter beständigem Umrühren sich alles Bleioxyd in Verbindung mit Kohlensäure abgeschieden hatte. Die zur Trockne verdampfte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher das kohlensaure Natron ungelöst zurückliess. Filtrirt und wieder verdampft, hinterblieb ein Pulver von dem Aussehn und Geschmack der Galle, das sich in Wasser und Alkohol löste und schwach alkalisch reagirte. Oxalsäure, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Baryt und Kalkwasser verhielten sich gegen die wässrige und weingeistige Lösung desselben ganz wie gegen Galle. Ebenso Bleiessig und Bleizucker. Nur in ihrem Verhalten gegen Essigsäure zeigte diese Natronverbindung sich von der Galle verschieden. Ueberschüssige Essigsäure brachte nämlich darin in der Wärme einen weissen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Alkohol verschwand. Auch Salzsäure bewirkt in der wässrigen Lösung sogleich einen weissen Niederschlag, während er in der Galle erst nach einiger Zeit entsteht. Es scheint demnach zwischen der Galle und dieser Natronverbindung weiter kein Unterschied zu sein, als dass letztere frei von Kochsalz ist und ihre Elemente weniger innig gebunden sind.¹⁾

Die Elementaranalyse bestätigt dieses vollkommen.

Analyse des aus dem Bleisalze dargestellten gallensauren Natrons.

I.	0,330	Substanz	gaben	0,739	Kohlensäure u.	0,2625	Was.
II.	0,6055	"	"	1,3125	"	0,469	"
III.	0,3105	"	"	0,668	"	0,239	"
	0,3569	Substanz	gaben	0,187	Platinsalm.	oder	3,32 pCt. Stickst.
	0,323	"	"	0,1685	"	3,30	"
	0,296	"	"	0,038	Asche oder	12,85 pCt.	Diese gab
	0,047	schwefelsaures Natron	oder	6,95 pCt.	Natron.		
	0,854	Substanz	gaben	0,125	schwefelsaures Natron	oder	
	6,41	pCt. Natron.					
	1,0855	Substanz	gaben	0,1655	schwefelsaures Natron	oder	
	6,68	pCt. Natron.					

1) Die weiter unten von mir mitgetheilten Thatsachen machen begreiflich warum hier nicht wieder Galle entstehen kann.

Aus der procentischen Zusammensetzung dieser Natronverbindung ersieht man die Aehnlichkeit mit der natürlichen Galle, besonders wenn man von der Zusammensetzung der Galle das Kochsalz abzieht und auf 100 Thl. berechnet, wie das in bestehender Formel mit der Analyse I. der Galle geschah.

	Galle.	I.	II.	III.
Kohlenstoff .	60,14	60,12	59,60	59,16
Wasserstoff .	8,38	8,62	8,60	8,55
Stickstoff .	3,75	3,32	3,30	„
Sauerstoff .	21,43	20,99	21,82	„
Natron .	6,30	6,95	6,68	6,41.

Zur Fällung der Galle mit Bleiessig wurde noch ein anderes Verfahren eingeschlagen.

Eine Lösung der Galle wurde mit Bleiessig versetzt und um das Freiwerden von Essigsäure zu verhindern, vorher mit Ammoniak vermischt. Wie früher bildete sich auch hier ein pflasterähnlicher etwas zäher Niederschlag begleitet von Chlorblei. Dieser wurde wie oben mit destillirtem Wasser durchgeknetet in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und im Wasserbad getrocknet, wobei ein dem früheren ähnliches Pulver erhalten wurde. Dieses löste sich jedoch etwas schwieriger in Alkohol, aber vollkommen in Essigsäure.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt.

I.	0,6308 Substanz gaben	0,8418 Kohlens.	und	0,293 Was.
II.	0,4425 „ „	0,5932 „ „	„	0,1146 „
III.	0,568 „ „	0,765 „ „	„	0,268 „

0,5941 Substanz gaben 0,1986 Platinsalmiak od. 2,11 pCt. Stickstoff.

1,378 Substanz gaben 0,8092 schwefelsaures Bleioxyd, oder 43,19 pCt. Bleioxyd.

0,5394 Substanz gaben 0,316 schwefelsaures Bleioxyd oder 43,09 pCt. Bleioxyd.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff .	36,69	36,86	37,03
Wasserstoff .	5,16	5,38	5,24
Stickstoff .	2,11	„	„
Sauerstoff .	12,85	„	„
Bleioxyd .	43,19	43,09	„

Der Bleigehalt ist in dieser Verbindung grösser, jedoch die übrigen Elemente in denselben Verhältnissen, wie in den vorigen Verbindungen.

Diesen Beobachtungen zu Folge liess sich jedenfalls schliessen, dass der in der Galle mit Natron verbundene Körper wirklich eine eigenthümliche Säure sei. Die nächste Aufgabe war demnach diesen isolirt darzustellen.

Zuerst wurde versucht das Natron aus der Galle abzuscheiden und hierzu auf folgende Art verfahren:

Gereinigte gepulverte Galle wurde in wasserfreiem Alkohol bei gelinder Wärme gelöst, mit verwitterter Oxalsäure versetzt und im Wasserbad bis zum gelinden kochen erhitzt. Beim Erkalten zeigte sich ein krystallinisches Sediment, das abfiltrirt sich als ein Gemenge von Kochsalz, oxalsaurem Natron und freier Oxalsäure zeigte. Die Flüssigkeit liess aber beim Verbrennen noch einen Rückstand, sie wurde daher nochmals mit Oxalsäure versetzt und wie früher behandelt. Es zeigte sich wieder ein Sediment, die Flüssigkeit hatte etwas Oxalsäure gelöst, war aber frei von Natron. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, um sie von der gelösten Oxalsäure zu befreien, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem kohlensaurem Bleioxyd versetzt; es machte sich eine Kohlensäureentwicklung bemerklich, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit zeigte sich nunmehr etwas bleihaltig. Leitet man nun einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, erwärmt das Ganze schwach und lässt es so einige Zeit in Ruhe, so erhält man nach der Filtration eine hellgelbe, klare, durchsichtige Flüssigkeit, von kratzendem und bitterem Geschmack, die im Wasserbad eingetrocknet einen braunen, zähen, harzigen Kuchen bildet, der erkaltet jedoch ziemlich leicht zu zerreiben ist und ein hellgelbes Pulver darstellt. Im Wasser löst es sich zwar, aber ganz milchig und kann auch durch Filtriren von dieser weissen, in der Lösung suspendirten Substanz nicht getrennt werden. Trocknet man ein und behandelt mit Aether, so löst dieser etwas auf, was beim Verdampfen des Aethers eine weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse bildet. Es wurde daher eine andere Menge der eingetrockneten Substanz in wenig Wasser gelöst und mit grossen Mengen Aethers behandelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde; der Aether wurde alsdann abgegossen und die Flüssigkeit im Wasserbad eingetrock-

net. Löst man sie nun in wasserfreiem Alkohol, so bleibt wieder ein Rückstand, der in Aether unlöslich, in Wasser lösbar, daraus in durchsichtigen Nadeln krystallisirt, und sich durch die Elementaranalyse als Taurin zu erkennen gab. Dampft man die alkoholische Lösung im Wasserbade ab, und löst in Wasser, so zeigt sich wieder eine milchige Trübung; man hat bei steter Wiederholung derselben Operationen immer mit diesen beiden Zersetzungsproducten zu kämpfen, und nur mit ganz kleinen Mengen gelingt es endlich eine in Wasser und Alkohol vollkommen lösliche, in Aether unlösliche Masse zu bekommen, die durch Essigsäure nicht verändert, durch Salzsäure einen weissen Niederschlag bildet, der nach Entfernung der Salzsäure wieder in Wasser lösbar ist. Es scheint dass durch das öftere Erhitzen zu Folge der Behandlung mit Oxalsäure und wiederholtes Abdampfen, die Substanz eine Zersetzung erleidet, die hierbei nur schwer zu vermeiden ist.

Eine andere Methode, die zur Isolirung der Säure versucht wurde, war folgende: Eine Quantität gereinigter Galle wird in wenig Wasser gelöst, mit nicht zu concentrirter Salzsäure übergossen, geschüttelt und stehn gelassen. Es bildet sich am Boden des Gefässes ein öliges Liquidum, das einige Tage hindurch zunahm. Lässt man es so lange stehn bis die Abscheidung nicht mehr zunimmt, so findet man in der überstehenden Flüssigkeit den grössten Theil des Natrons der Galle; beim Eindampfen derselben krystallisirt Kochsalz und es bilden sich ölige Tropfen, die herausgenommen beim Erkalten hart werden und sich verhalten wie das ölige Liquidum selbst, nämlich in Wasser gelöst, durch Essigsäure nicht durch Salzsäure gefällt werden. Jedoch bekommt man auf diese Art die Substanz nicht vollkommen frei von Natron und Salzsäure.

Es wurde nun nach diesen misslungenen Versuchen ein anderes Verfahren zur Darstellung der Gallensäure eingeschlagen.

Gereinigte Galle wurde in wenig Wasser gelöst und mit Bleiessig niedergeschlagen, der pflasterartige Niederschlag sogleich gewaschen in schwach erwärmten Alkohol gelöst und filtrirt. Durch Schwefelwasserstoff das Filtrat von Blei befreit. Die schwach erwärmte und filtrirte Flüssigkeit, die frei von Natron und Kochsalz ist, lässt man einige Zeit stehen, wobei sich noch etwas Schwefelblei ausscheidet, und filtrirt nochmals. Bei

einer Temperatur die nicht 60 C. übersteigen darf zur Trockne verdampft und zerrieben stellt sie ein weisses Pulver dar, das begierig Feuchtigkeit anzieht. Sich in Wasser und Alkohol vollständig löst aber nicht in Aether. Die Lösung reagirt stark sauer und schmeckt bitter zusammenziehend. Salzsäure bewirkt darin einen weissen harzigen Niederschlag, der nach dem Abgiessen der Säure und Abspülen mit Wasser wieder in Wasser löslich wird. Oxalsäure und Essigsäure verändern die Lösung nicht. Salpetersäure scheidet beim Kochen eine Harzmasse ab. Kalkwasser bewirkt keinen Niederschlag. Mit Barytwasser gekocht, tritt unter Entwicklung eines eigenthümlichen Leimgeruchs eine Zersetzung ein. Mit kohlensauren Alkalien längere Zeit in Berührung, scheidet sich Kohlensäure aus, während sich Alkali mit der Säure verbindet. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen gelblichen an der Luft braun werdenden Niederschlag. Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Bleiessig entstehn in Alkohol lösliche Niederschläge. Die wässerige Lösung sich selbst überlassen bleibt mehrere Tage unverändert. Das Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt, löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung setzte sich nach längerem Aufbewahren Taurin ab. Beim Verbrennen auf Platin hinterlies die Kohle keinen Rückstand.

Mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

- I. 0,4835 Substanz 1,12 Kohlensäure und 0,385 Wasser.
 II. 0,312 „ 0,7235 „ „ 0,239 „
 III. 0,257 „ 0,598 „ „ 0,1985 „

0,5096 Substanz gaben 0,2778 Platinsalmiak oder 3,45 pCt. Stickstoff.

0,2033 Substanz gaben 0,128 Platinsalmiak oder 3,97 pCt. Stickstoff.

Demnach ist die Säure in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,70	63,76	63,98
Wasserstoff	8,84	8,50	8,58
Stickstoff	3,97	3,45	„
Sauerstoff	23,49	24,29	„

Dass diese Säure wirklich derselbe Körper ist, der den electro-negativen Bestandtheil der Galle, der reproducirten Natronver-

bindung und der Bleisalze ausmacht, lässt sich dadurch nachweisen, dass man den Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit Hinweglassung der anorganischen Basen auf 100 Theile berechnet und diese Zahlen mit denen der isolirten Säure vergleicht.

I. Als mittleres Resultat die Analyse **II.** der Galle.

II. Die Analyse **I.** der Natronverbindung.

III. **IV.** **V.** Die Bleisalzanalysen.

VI. **VII.** **VIII.** Die Analysen des zweiten Bleisalzes.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	64,730	64,610	64,792	64,840
Wasserstoff	9,384	9,264	9,406	9,501
Stickstoff	4,006	3,568	3,638	
Sauerstoff	21,880	22,558	22,164	
	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	65,071	64,584	64,769	65,068
Wasserstoff	9,212	9,083	9,453	9,207
Stickstoff		3,714		
Sauerstoff		23,619		

In diesen Zahlen ist aber der Kohlenstoff grösser und der Sauerstoff kleiner als er in den Analysen der Gallensäure gefunden wurde; demnach ist in diesen Verbindungen eine gewisse Menge Wasser ausgetreten. Nimmt man nun an, dass dieses Wasser in der Galle durch Natron vertreten ist, so hätte man in den obigen Zahlen noch eine diesem Natrongehalt entsprechende Menge Wasser, nämlich 2,065 pCt. in Rechnung zu bringen, um das Hydrat der Säure zu bekommen.

Hiernach ergeben sich folgende Zahlen, welche mit der Analyse der freien (wasserhaltigen) Säure vollkommen übereinstimmen:

Kohlenstoff	63,424	63,307
Wasserstoff	9,419	9,300
Stickstoff	3,925	3,493
Sauerstoff	23,232	23,900

Bald nachher erschien noch eine andere Abhandlung von Theyer und Schlosser¹⁾, welche zuerst die Identität des von Berzelius dargestellten Bilins mit der Gallensäure darzu-

1) Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 50. p. 235.

thun suchte, sodann aber, sich mit den Zersetzungsproducten der Galle beschäftigte.

Bilin.

Mit Bleisalzen ausgefällte Gallenlösung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Flüssigkeit, welche Bilin und essigsaurer Alkali enthält, vom Schwefelblei abfiltrirt, zur Trockne verdampft, in absoluten Alkohol gelöst und so lange Schwefelsäure zugesetzt, als eine Fällung entstand und bis die Flüssigkeit eine deutliche saure Reaction hatte; der Niederschlag von schwefelsauren Alkalien wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit von der überschüssigen Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen mit frisch gefälltem ausgewaschenem kohlensaurem Bleioxyd befreit, das Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff von dem zuletzt aufgenommenen Bleioxyd gereinigt und nun zur Trockne verdampft. Die Masse löst sich vollkommen klar in Wasser, ebenso in Alkohol; bei 100 pCt. getrocknet gaben

0,2643 Substanz 0,7675 Kohlensäure und 0,276 Wasser

0,2994 „ 0,1485 Platinsalmiak

0,238 „ 0,022 Asche aus schwefelsaurem Alkali

Dieses entspricht in 100 Theilen nach Abzug der Asche

Kohlenstoff	63,83
Wasserstoff	9,26
Stickstoff	3,47
Sauerstoff	23,44

Eine genauere Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Gallensäure ist aber kaum möglich, somit halten Th. u. Sch. die Identität der Gallensäure mit dem Bilin ausser allem Zweifel.

Behandlung der Galle mit Oxalsäure.

Eine wässrige Lösung von reiner Galle wurde mit einer concentrirten Lösung überschüssiger Oxalsäure versetzt und einige Tage an einen warmen Ort gestellt. Hierbei setzte sich eine braune harzige Schicht auf den Boden des Gefäßes ab. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde abgegossen und von neuem digerirt, so lange als sich noch bei diesem Verfahren etwas abschied. Der braune Absatz wurde wiederholt mit kochendem Wasser behandelt bis dieses nicht mehr davon milchig wurde. Die milchigen Auszüge wurden abgedampft und von neuem mit

Kleesäure digerirt, was einen ferneren Absatz von brauner harziger Substanz zur Folge hatte. Auf diese Art wurden verschiedene Mengen brauner harzartiger Substanzen erhalten, welche, nach dem Auskochen, in Wasser und Aether fast unlöslich waren, dagegen sich ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen. In Essigsäure waren sie wenig löslich. Die alkoholische Lösung reagirte deutlich sauer, schien aber aus kohleensäuren Alkalien keine Kohlensäure auszutreiben. Getrocknet liess sich die harzartige Substanz leicht pulvern, unter 100°C . schmolz sie und mit Natronkalk verbrannt entwickelte sie kein Ammoniak. Die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen harzartigen Massen wurden jede für sich bei 120°C . getrocknet und mit Kupferoxyd und chlor-sauren Kali verbrannt.

I.	0,347	Substanz	gaben	0,9115	Kohlensäure u.	0,316	Was.
II.	0,3013	„	„	0,7955	„	0,2667	„
III.	0,4598	„	„	1,2045	„	0,405	„
IV.	0,3365	„	„	0,881	„	0,2823	„
V.	0,4765	„	„	1,256	„	0,3870	„
VI.	0,5427	„	„	1,4335	„	0,4628	„

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	72,23	72,60	72,03	71,99	72,48	72,63
Wasserstoff	10,10	9,82	9,77	9,30	9,02	9,46
Sauerstoff	17,67	17,58	18,20	18,71	18,50	17,91
			berechnet			
			C_{60}	72,53		
			H_{50}	9,94		
			O_{11}	17,53		

In der Flüssigkeit, aus welcher kein Harz mehr abgeschieden werden konnte, liess sich Taurin nachweisen. Wurde das Harz in Kali gelöst und durch Schwefelsäure wieder abgeschieden, so wurde es in Aether etwas löslich. Die Elementaranalyse ergab aber keine veränderte Zusammensetzung. Das so erhaltene Gallenharz stimmt in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften mit Demarçay's Choloidinsäure nahe überein, nur enthält letztere fast 1 pCt. Kohlenstoff mehr. Thayer und Schlosser vermuthen, das Demarçay's Choloidinsäure mit etwas Dyslysin vermengt war.

Choloidinsaures Silberoxyd.

Wenn man Choloidinsäure in Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak verjagt und die erkaltete Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so erhält man einen weissen gelatinösen Niederschlag, der getrocknet und zerrieben ein röthlichbraunes Pulver gibt und in Alkohol schwer löslich ist.

I. 0,57 dieser Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1,2275 Kohlensäure und 0,4197 Wasser.

II. 0,5115 Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,099 Kohlensäure und 0,372 Wasser.

0,388 gaben 0,0699 Silber.

0,418 „ 0,076 „

Dieses entspricht in 100 Theilen

	I.	II.	berechnet.
Kohlenstoff	59,22	59,08	C ₆₀ 59,77
Wasserstoff	8,16	8,06	H ₄₉ 8,03
Sauerstoff	13,27	13,33	O ₁₀ 13,13
Silberoxyd	19,35	19,53	AgO 19,07

Das Atomgewicht der Säure ist demnach 6051.

Choloidinsaures Bleioxyd.

Versetzt man die Auflösung der Choloidinsäure in Kali mit Bleiessig, so entsteht ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt, abgedampft, bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgende Resultate gab:

I. 0,5632 Substanz gaben 1,0432 Kohlens. u. 0,455 Was.

II. 0,7353 „ 1,3585 „ 0,451 „

0,8133 gaben 0,324 schwefelsaures Bleioxyd.

0,6987 „ 0,2785 „

Dieses gibt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	50,94	50,80
Wasserstoff	6,80	6,80
Sauerstoff	12,95	13,08
Bleioxyd	29,31	29,32

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht 3362.

Wurde Cholidinsäure anhaltend mit Kali gekocht, so bildete sich dabei kein krystallinischer Körper. Die durch Schwefelsäure von Kali wieder getrennte Cholidinsäure war in Alkohol und Aether leichter löslich in ihrer elementaren Zusammensetzung aber nicht verändert.

Behandlung der Galle mit Salzsäure.

Reine Galle wurde so lange mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis sich die dabei abscheidende Masse weder in Wasser noch in Alkohol mehr löste. Der so gebildete Körper ist Dyslysin, welches sich ausserdem weder in Kali noch in Ammoniak löst. Nur in Aether ist es, wiewohl schwer, löslich. Es ist geschmacklos, stellt zerrieben ein gelbes Pulver dar, schmilzt bei 140° und gibt beim Verbrennen eine schwer einzuäschernde Kohle. Die bei der Bildung des Dyslysin zurückbleibende salzsaure Flüssigkeit enthielt ausser Kochsalz etwas unzerlegte Galle und Taurin.

Von dem bei 120° getrockneten Dyslysin gaben mit Kupferoxyd verbrannt

I.	0,4485	Substanz	1,2565	Kohlensäure	und	0,382	Wasser
II.	0,3685	„	1,0385	„	„	0,3166	„
III.	0,514	„	1,4476	„	„	0,4438	„
VI.	0,4854	„	1,3808	„	„	0,4235	„

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

					berechnet	
Kohlenstoff	77,03	77,49	77,44	78,22	C_{60}	78,13
Wasserstoff	9,44	9,53	9,57	9,68	H_{46}	9,85
Sauerstoff	13,53	12,98	12,99	12,10	O_7	12,02

Behandlung der Galle mit Salpetersäure.

Wird Galle mit concentrirter Salpetersäure erwärmt so scheidet sich beim Erkalten, ein weisses krystallinisches Pulver ab, das von der Flüssigkeit, mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und filtrirt wurde. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten höchst feine Nadeln ab.

Diese wurden in Ammoniak gelöst, wobei ein Theil ungelöst zurückblieb. Ein Theil der ammoniakalischen Lösung wurde mit Schwefelsäure zerlegt. Es fiel ein weisser flockiger Körper nieder, der gewaschen und getrocknet ein weisses geschmack-

loses Pulver darstellte, welches Lackmuspapier röthete und folgende Zusammensetzung hatte:

I. 0,2726 Substanz gaben 0,5885 Kohlens. u. 0,192 Was.

II. 0,2877 „ „ 0,6203 „ „ 0,2003 „

Dieses entspricht in 100 Theilen.

Kohlenstoff	59,37	59,31
-------------	-------	-------

Wasserstoff	7,81	7,72
-------------	------	------

Sauerstoff	32,82	32,97
------------	-------	-------

Ein anderer Theil der Ammoniaklösung wurde durch salpetersaures Silber gefällt. Der Niederschlag bei 100° getrocknet, gab folgende Resultate:

0,453 Substanz gaben 0,4915 Kohlensäure und 0,145 Wasser.

0,4904 „ „ 0,2404 Silber.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	29,84
-------------	-------

Wasserstoff	3,55
-------------	------

Sauerstoff	13,96
------------	-------

Silberoxyd	52,65.
------------	--------

Das in Ammoniak nicht Lösliche wurde mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt und gewaschen. Der Rückstand schmolz unter 100° und löste sich wenig in kochender Kalilauge. Mit Schwefelsäure versetzt fielen aus dieser wieder weisse Flocken nieder, welche oben aufschwimmen, nach einigen Tagen grün und dann indigoblau wurden. Bei einem zweiten Versuch aber nicht wieder dargestellt werden konnte.

Behandlung der Galle mit Kali.

Durch Kochen mit Aetzkalkilauge stellte Demarçay aus der Galle eine Säure dar, welche er Cholsäure nannte und für identisch hielt mit Gmelin's Cholsäure, was aber nicht der Fall ist. Th. und Schl. wiederholten Demarçay's Versuche und erhielten seine Cholsäure am besten bei folgendem Verfahren.

Eine concentrirte Gallenlösung wurde mit verdünnter Aetzkalkilauge gekocht. Sobald sich etwas von der Substanz an der Oberfläche ausschied, wurde Wasser zugesetzt, so dass das Ganze gelöst blieb. Hiermit wurde mehrere Tage fortgeföhren, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, dann die Lauge so-

weit concentrirt, dass sich die Seife in einem Klumpen vollkommen ausschied. Dieser wurde herausgenommen, in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure gefällt. Fällt diese bei etwas saurer Reaction der Flüssigkeit nichts mehr, so wird die Masse in Wasser erwärmt, was dadurch milchig wird; dieses giesst man ab, setzt neues Wasser zu, kocht und fährt damit fort, bis sich keine Schwefelsäure mehr entdecken lässt. Hierbei wird, wenn das Wasser kocht, die Masse endlich härter, körnig und krystallinisch, so dass man sie zuletzt leicht pulvern kann. Man bringt das Ganze nun auf ein Filter, und wäscht, nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen, so lange mit Aether, bis dieser ungefärbt durchgeht, dann löst man den Körper in Alkohol, kocht und setzt soviel Wasser zu, dass eine milchige Trübung entsteht. Nach dem Erkalten findet man an dem Boden und den Wänden des Gefässes eine krystallinische Kruste. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen und concentrirt, wobei sich noch mehr Krystalle abscheiden. Sind die Krystalle gefärbt, so werden sie durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie sind klein und nadelförmig. Beim langsamen Krystallisiren aus Aether und Alkohol erscheinen sie auch in Form kleiner Tafeln oder tetraederähnlich. Sie lösen sich in fast gleichen Theilen heissen Alkohols, in Wasser kaum, in Aether wenig, leichter in alkoholhaltigem Aether. Ihre alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Ihr Geschmack ist süsslich bitter. Mit Aetzkali erhitzt, entwickeln sie kein Ammoniak. Kohlensaure Alkalien zerlegen sie unter Aufbrausen und bilden damit in Wasser und Weingeist leicht lösliche Verbindungen.

Bei 120 pCt. getrocknet gaben sie mit Kupferoxyd und chloresaurem Kali verbrannt folgende Resultate:

I.	0,4085	Substanz	gaben	Kohlens.	1,0415	u.	Was.	0,3605
II.	0,435	„	„	„	1,1085	„	„	0,3865
III.	0,3566	„	„	„	0,9108	„	„	0,2824
IV.	0,3205	„	„	„	0,8585	„	„	0,2947

Hiernach berechnet sich folgende Zusammensetzung:

					berechnet
Kohlenstoff	70,10	70,07	70,23	70,36	C ₄₂ 70,83
Wasserstoff	9,79	9,85	9,77	9,74	H ₃₃ 9,15
Sauerstoff	20,11	20,08	20,00	19,90	O ₆ 20,02

Chlorsauren Kalk.

Cholsäure wurde in erwärmter kohlensauren Natronlösung aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit Chlorcalciumlösung gefällt. Der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol gekocht, welche den cholsauren Kalk löst. Die kochend heisse Lösung wurde filtrirt zur Concentration verdampft und stehen gelassen. Beim Erkalten schied sich der cholsaure Kalk in dicken, weissen, molkigen Massen ab. Diese wurden zuerst auf ein Filter gebracht, dann auf einen Ziegelstein gelegt und zuletzt bei 120° C. getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist ein weisses Pulver, ähnlich der kohlensauren Magnesia, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Essigsäure und Alkohol.

0,3761 Substanz gaben 0,0676 schwefelsauren Kalk;
dieses entspricht 7,46 pCt. Kalk.

0,6029 Substanz gaben 0,1085 schwefelsauren Kalk;
dieses entspricht 7,47 pCt. Kalk.

Demnach ist das Atomengewicht der wasserfreien Säure 4410.

Ein anderer Theil der in Alkohol gelösten Cholsäure wurde bis zum Entstehen einer Trübung mit Wasser versetzt und dann unmittelbar mit Kalkhydrat verbunden. Das so erhaltene Kalksalz stimmte mit dem vorigen ganz überein.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,4271 Substanz 1,0378 Kohlensäure und 0,35 Wasser

II. 0,4903 „ 1,1875 „ 0,40 „

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung in 100 Thl.

	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	66,81	66,60	C_{42} 67,19
Wasserstoff	9,09	9,05	H_{32} 8,42
Sauerstoff	16,74		O_8 16,89
Kalk	7,36		$Ca O$ 7,50.

Saures cholsaures Silberoxyd.

Es wurde Cholsäure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verjagt und die neutrale Lösung mit salpetersaurer Silbersolution, die etwas freie Säure enthielt, gefällt. Der ausgewaschene weisse Niederschlag schwärzte sich beim Trocknen an der Luft nicht, sondern wurde schwach grau. Ist schwer

löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben:

I. 0,5486 Substanz 1,291 Kohlensäure und 0,438 Wasser
 II. 0,4685 „ 1,0945 „ „ 0,3735 „ „
 0,719 Substanz gaben 0,0648 Silber entspr. 0,68 Silberoxyd
 0,55 „ „ 0,0505 „ „ 9,86 „

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	64,71	64,24
Wasserstoff	8,85	8,84
Sauerstoff	16,76	18,06
Silberoxyd	9,68	9,06

Einem Aequivalent Silber entsprechen in dieser Verbindung 13269 Säure.

Neutrales cholsaures Silberoxyd.

In schwachem Weingeist gelöste Cholsäure wurde bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurer Natronlösung versetzt, zur Trockne verdampft und mit absoluten Alkohol ausgezogen, welcher kohlensaures Natron zurückliess. Die alkoholische Lösung wurde filtrirt, wieder zur Trockne verdampft, die Masse in Wasser gelöst und mit einer Lösung von geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der weisse, gelatinöse Niederschlag gewaschen und auf ein Filter gebracht glich frisch gefällter Thonerde. Beim Trocknen bildete er braune Klumpen, die zerrieben ein lichtbraunes Pulver darstellten. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gab er folgende Resultate:

0,5579 Substanz gaben 1,153 Kohlens. und 0,389 Wasser
 0,5986 „ „ 0,1206 Silb. = 21,64 pCt. Silberoxyd.

Dieses gibt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	..	56,83
Wasserstoff	..	7,73
Sauerstoff	..	13,80
Silberoxyd	..	21,64.

Hiernach ist das Atomgewicht der Säure 5257.

Cholsaures Natron.

Wie vorher wurde in schwachem Weingeist gelöste Cholsäure bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurer Natronlösung versetzt, verdampft, mit absolutem Weingeist ausgezogen, filtrirt und dann mit gleichen Theilen Aether versetzt, worauf in kurzer Zeit cholsaures Natron in krystallinischen Büscheln herausfiel. Auf ein Filter gebracht und getrocknet gaben sie ein weisses Pulver von bitterem Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Ihre Lösung gab mit Quecksilberchlorid einen weissen in Alkohol löslichen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blauen in Alkohol schwer löslichen und mit Eisenchlorid einen gelben in Alkohol ebenfalls löslichen Niederschlag.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,602 Substanz 1,4725 Kohlensäure und 0,5113 Wasser
 II. 0,4722 „ 1,1552 „ „ 0,3995 „

0,5502 Substanz gaben 0,0695 kohlensaures Natron.
 0,397 „ „ 0,05 „ „

Dieses gibt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	67,26	67,27
Wasserstoff	9,42	9,38
Sauerstoff	15,92	15,97
Natron	7,40	7,38

Danach das Atomgewicht 4892.

Cholsaures Bleioxyd.

Es wurde Cholsäure in Ammoniak gelöst, der Ueberschuss des letzteren durch Kochen verjagt und die neutrale Lösung durch Bleiessig gefällt. Der weisse Niederschlag erst mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und im Wasserbad zur Trockne verdampft. Er ist löslich in Essigsäure aber wenig löslich in Wasser. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung setzt er sich nach und nach in krystallinischen Warzen ab.

Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

0,5484 Substanz 1,0525 Kohlensäure und 0,3565 Wasser
 0,4928 „ 0,9457 „ 0,3178 „

0,59 Substanz gaben 0,21 schwefelsaures Bleioxyd
 = 26,18 pCt. Bleioxyd.

0,719 Substanz gaben 0,255 schwefelsaures Bleioxyd
 = 26,19 pCt. Bleioxyd.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,78	52,77
Wasserstoff	7,21	7,15
Sauerstoff	13,83	13,89
Bleioxyd	26,18	26,19

Atomgewicht der Säure = 3929.

Cholsaurer Baryt.

In einem Kolben kochendes Barytwasser wurde mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Cholsäure tropfenweise versetzt und stark geschüttelt; der entstandene Niederschlag schnell filtrirt, mit warmem luftfreiem Wasser gewaschen und auf einen Ziegelstein gegossen. Der so erhaltene cholsaure Baryt ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, aber wenig löslich in Wasser. Bei 120° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

1. 0,3207 Substanz 0,6995 Kohlensäure und 0,2515 Was.
 0,289 „ 0,6316 „ 0,228 „
 0,4172 „ 0,1142 schwefs. Baryt = 17,96 pCt. Baryt
 0,4083 „ 0,1118 „ = 17,97 „

Dieses entspricht in 100 Theilen:

Kohlenstoff	59,97	60,10
Wasserstoff	8,70	8,75
Sauerstoff	13,37	13,18
Baryt	17,96	17,97

Atomgewicht der Säure 4368.

Aus der Betrachtung der vorstehenden Resultate ergibt sich, dass die Cholsäure in ihren Verbindungen sehr wenig constant ist.

Es wird nun angenommen, dass aus dem Gallensaurehydrat $C_{44} H_{36} N O_{13}$ durch Austreten von 2 Aequivalenten Kohlensäure und einem Aequivalenten Ammoniak Cholsäure entstehe; ferner, dass die Elemente des Gallensaurehydrats dreimal genommen mit 13 Aequivalent Wasser, 3 Aequivalent Taurin und 2 Aequivalent Choloidinsäure bilden, und endlich, dass sich aus der Choloidinsäure durch Austritt von 4 Aeq. Wasser Dyslysin bilde.

Eigne Untersuchungen mit Rücksicht auf die vorhergehenden.

I.

Von der Natur der Galle.

Die Galle ist eine Absonderung der Leber und sammelt sich in der an der unteren Fläche der Leber gelegenen Gallenblase. Die frische der Gallenblase entnommene Galle ist eine klare, goldgelbe oder grünlich gelbe, fadenziehende Flüssigkeit, von 1,026 spec. Gewicht bei $+ 6^{\circ} \text{C}$. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen bitteren Geschmack. Sie reagirt in der Regel weder sauer noch alkalisch, doch findet man am ersten noch das letztere. Niemals ist aber ihre alkalische Reaction bedeutend. Sie mischt sich unter allen Verhältnissen mit Wasser und schäumt stark wenn sie geschüttelt wird. Alle Säuren bewirken in der Galle eine Trübung von sich ausscheidendem Schleim. An der Ausscheidung dieses Schleims hat jedoch, wie ich weiter unten noch erörtern werde, die zugesetzte Säure nur einen indirecten Antheil. Ist der Schleim entfernt, so bleibt die Galle selbst auf den Zusatz von stärkeren Säuren bei einer niedrigen Temperatur, wie im Winter, vollkommen klar. Im Sommer wird sie jedoch dadurch stets getrübt. Der in der Galle enthaltene Schleim macht dass sie leicht in Fäulniss übergeht. Dagegen lässt sich eingetrocknete, schleimfreie Galle Jahre lang unzersetzt aufbewahren. Die Galle verändert leicht ihre Farbe. An der Luft und bei einer erhöhten Temperatur verwandelt sich die gelbe Farbe in Grün und das Grün endlich in Roth. Augenblicklich kann man diese Farbenveränderung durch einige Tropfen Salpetersäure hervorrufen. Diese Farbenveränderungen hängen nicht von den wesentlichen Bestandtheilen der Galle ab; sondern von einem

sogenannten Farbstoff. Aber auch die eigenthümlichen und wesentlichen Bestandtheile der Galle können unter gewissen Umständen ihre Farbe verändern und prachtvoll violett werden. Wir sind dadurch in den Stand gesetzt, Galle, die etwa pathologisch in anderen Absonderungen, z. B. im Harn, vorkommt, nachzuweisen. Man erhält diese Färbung der Galle, wenn man sie mit Zucker und Schwefelsäure vermischt. Eine Auflösung von Galle in Wasser oder Weingeist wird mit einigen Tropfen Zuckerlösung vermischt und dann tropfenweise und unter Umschütteln solange concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, bis eine prachtvoll violette Farbe entsteht. Ich war im Stande bei diesem Verfahren noch den dritten Theil eines Milligr. Galle nachzuweisen.

Dr. Pettenkofer, welcher zuerst auf diese Reaction der Galle aufmerksam gemacht hat, setzt die Schwefelsäure zuerst und den Zucker zuletzt zu, allein ich finde dieses Verfahren nicht so sicher. Ich werde weiter unten, wo von den Zersetzungsproducten der Galle die Rede ist, zeigen, dass sich hierbei zuerst Cholsäure bildet, und dass aus dieser dann ein neuer in Weingeist löslicher Körper entsteht, welcher die Ursache jener Farbenerscheinung ist.

Bestandtheile der Galle.

Die Bestandtheile der Galle kann man in wesentliche und unwesentliche trennen. Zu den unwesentlichen rechne ich: Wasser, Schleim, Salze, Gallenfett und Gallenfarbstoff; zu den wesentlichen: einen Körper, der schwefel und stickstoffhaltig ist und den ich Bilin nennen werde. Sodann einen Körper, der weder Stickstoff noch Schwefel enthält, aber Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und in Verbindung mit Natron krystallinisch von mir dargestellt worden ist. Ich werde ihn fellinsaures Natron nennen. Ein Gemenge von diesen beiden Körpern ist das choleinsaure oder gallensaure Natron von Demarçay, Kemp, Theyer, Schlosser und Liebig u. s. w. Auch Berzelius hat diese beiden Körper nicht von einander unterschieden; sein Bilin ist ebenfalls ein Gemenge von beiden. Allein indem er dieses sich zum Theil in Fellinsäure verwandeln lässt, die mit unzerlegtem Bilin die Bilifellinsäure bildet, und indem er behauptet, dass man keine Galle erhalten könne, bei

welcher diese theilweise Verwandlung des Bilins nicht schon Statt gefunden hätte, kam er doch der Annahme zweier Bestandtheile in der Galle sehr nahe. Das von Thenard und Gmelin angenommene Picromel oder Gallensüss ist kein eigenthümlicher Bestandtheil der Galle, sondern theils Galle, welche ihres Natrons beraubt worden ist, theils Galle in Verbindung mit essigsauren Salzen, wie schon Demarçay dargethan hat. Cholsäure, Choloidinsäure oder Gallenharz, so wie Taurin sind Zersetzungsproducte. Das fellinsaure Natron macht den Hauptbestandtheil der Galle aus, das Bilin ist nur sparsam darin enthalten und seine Menge verhält sich zu der des fellinsauren Natrons ungefähr wie 1:6.; doch kommen in dieser Hinsicht Abweichungen vor. Wir wollen nun die einzelnen Bestandtheile der Galle der Reihe nach einer näheren Erörterung unterwerfen.

1. Wasser der Galle.

Wird Galle mit Hülfe eines Oelbades bei $+ 130^{\circ}$ so lange eingetrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr Statt findet, so hinterlässt sie einen Rückstand von 7,162 pCt. ihres Gewichtes. Hiernach würde ihr Wassergehalt 92,838 betragen. Diese von Berzelius gemachte Angabe stimmt mit der von Thenard genau überein. Gmelin fand in der Ochsengalle 91,51 Wasser und Fromherz und Gugert fanden in der menschlichen Galle 90 pCt.

Hieraus geht hervor, dass der Wassergehalt der Galle ein bestimmter und sich gleichbleibender zu sein scheint.

2. Gallenschleim.

Die Menge des in der Galle enthaltenen Schleims beträgt etwa 4 — 5 pCt. Er befindet sich in der Galle theils gelöst, theils mit ihr vermengt. Das fellinsaure Natron besitzt nämlich die Eigenschaft Schleim, wiewohl nicht sehr reichlich, zu lösen und eine dieser Lösungsfähigkeit entsprechende Menge Schleim muss sich daher in der Galle gelöst befinden. Um den Schleim aus der Galle möglichst rein darzustellen, dampft man dieselbe auf dem Wasserbad bis zur völligen Trockne ein und löst sie dann in Alkohol wieder auf. Durch den Alkohol wird der Schleim coagulirt und die Galle kann ihn dann nicht wieder auflösen.

Platner, über die Galle.

Fast alle Chemiker geben an, dass man auch durch Säuren den Schleim aus der Galle niederschlagen könne, allein dieses ist nicht der Fall. Durch die zugesetzte Säure wird der Schleim nicht gefällt, sondern diese verbindet sich zunächst mit dem Natron der Galle, dadurch entsteht freie Fellinsäure und diese schlägt den Schleim nieder, wie weiter unten, wo von den Verbindungen der Fellinsäure mit organischen Körpern die Rede ist, noch gezeigt werden soll. Der Schleim der Galle besteht unstreitig wie jeder andere Schleim aus dem von den Schleimdrüsen abgesonderten Schleimsaft und Epitheliumfragmenten. Kemp hat eine Elementaranalyse desselben veranstaltet. Nach Abzug von 10 pCt. Asche erhielt er:

Kohlenstoff	52,54	52,46	52,25
Wasserstoff	7,95	7,64	7,83
Stickstoff	14,33	14,46	14,84
Sauerstoff	}	25,44	25,08
Schwefel			
	100,00	100,00	100,00

Betrachtet man die Formel des Proteins als $C_{48} H_{72} N_{12} O_{14}$ und setzt voraus, dass der Kohlenstoff in obiger Analyse 48 Atome repräsentirt, oder dass mit anderen Worten das Aequivalent des Kohlenstoffs eine constante Menge ist, so lässt sich nach Kemp für den Schleim die Formel $C_{48} H_{78} N_{12} O_{17}$ ableiten, woraus sich folgende procentische Zusammensetzung ergeben würde:

Kohlenstoff	52,48
Wasserstoff	7,09
Stickstoff	15,40
Sauerstoff	} 24,67
Schwefel	
	100,00

Vergleicht man nun die Formel des Proteins mit der des Schleims, so hat man:

Schleim	C_{48}	H_{78}	N_{12}	O_{17}
Protein	C_{48}	H_{72}	N_{12}	O_{14}
		H_6		$O_3 = 3 H_2 O$

Demgemäss hält Kemp den Schleim für Protein + 3 At. Wasser. Gegen diese von Kemp gemachte Analyse und gegen die daraus abgeleitete Formel ist jedoch mit Recht eingewendet worden: erstens, dass der von ihm analysirte Schleim nicht voll-

kommen rein war, sondern jedenfalls aus einem Gemenge von Schleim und Epithelien bestand, zweitens, dass ein so grosser Fehler wie $\frac{3}{4}$ pCt. Wasserstoff bei einer Analyse unmöglich ist und dass ausserdem auch 1 pCt. Stickstoff bedeutend die gewöhnlichen Anforderungen, welche man an eine Approximation zu dem Richtigen stellt, überschreitet, besonders wenn man zur Bestimmung des Stickstoffs die Ammoniakbildungsmethode anwendet.

3. Salze der Galle.

Nach Gmelin ¹⁾ sind die in der Ochsen-galle vorkommenden Salze namentlich Natronsalze, hauptsächlich Chlornatrium, ausserdem talgsaures Natron, ölsaures Natron, essigsaures Natron, schwefelsaures Natron. Ferner fand er: phosphorsauren Kalk, doppelt kohlensaures Ammoniak und ein wenig schwefelsaures Kali.

Fromherz und Gugert ²⁾ fanden in der menschlichen Galle ebenfalls namentlich Natronsalze, wenig Kalksalze, sehr wenig Kalisalze und Ammoniaksalze gar nicht. Auch nach Berzelius kommt in frischer Galle kein Ammoniaksalz vor, und ebenso wenig kohlensaures Natron.

Nach Enderlin ³⁾ soll die Galle Chlornatrium, dreibasisch phosphorsaures Natron, phosphorsaure Kalkerde, Chlorkalium, schwefelsaures Alkali, phosphorsaure Bittererde und phosphorsaures Eisenoxyd enthalten.

Wird eingetrocknete Galle in Alkohol aufgelöst, so bleiben Chlornatrium, phosphorsaures Natron und phosphorsaure Kalkerde zurück.

Die Menge des in der Galle enthaltenen Chlornatriums beträgt nach Theyer und Schlosser 3,56 pCt.

4. Gallenfett, Cholesterin.

Das Gallenfett ⁴⁾, welches man beim Behandeln vollkommen eingetrockneter Galle mit wasserfreiem Aether erhält, und ungefähr 0,0001 ihres ganzen Gewichts beträgt, ist ein unverseif-

1) Vergl. oben S. 10.

2) Vergl. oben S. 22.

3) Annal. der Chem. und Pharm. von J. Liebig u. F. Woehler. Bd. 49.

4) Vergl. oben S. 14.

bares Fett, das auch in anderen Theilen unseres Körpers namentlich in der Gehirn- und Nervenmasse vorkommt. Es krystallisirt aus seiner Lösung in grossen, weissen, perlemutterglänzenden geruch- und geschmacklosen Blättern, welche leichter als Wasser sind. Nach Couerbe schmelzen diese bei 150° zu einer farblosen Flüssigkeit die erst bei 115° wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei Abschluss der Luft destillirt es unverändert über

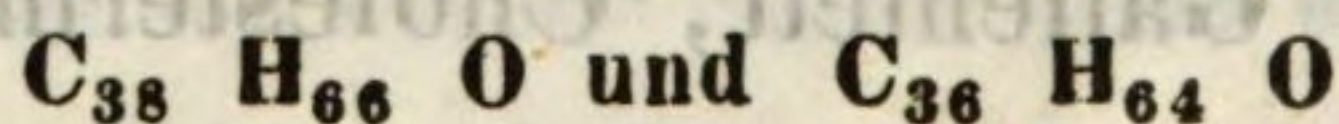
Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Um es in siedendem Alkohol aufzulösen, werden 9 Theile Alkohol von 0,84 und 5,54 Theile Alkohol von 0,816 spec. Gewicht erfordert. Ziemlich leicht löst es sich in Aether. Es löst sich in 12 Theilen kaltem und in 2,2 siedendem Aether. Ausserdem ist es auch löslich in erwärmter Essigsäure, in Holzgeist und Terpentinöl, in letzterem jedoch sehr schwierig. Bemerkenswerth ist, dass es sich auch in Seife lösen kann. Vier Theile trockner in Wasser gelöster Seife sind im Stande 1 Theil Gallenfett aufzulösen. In einer wässerigen Auflösung von Galle, die nicht ihres Fettes beraubt worden war liess sich Gallenfett aber nicht auflösen und selbst in fettfreier Galle schien sich Gallenfett nicht wieder zu lösen.

Nach Couerbe enthält das Gallenfett 5,2 — 5,4 Procent chemisch gebundenes Wasser. Gmelin glaubt, dass dieses Wasser nur hygrosiopisch aufgenommen sei.

Die Elementaranalyse hat folgende Zusammensetzung ergeben:

	Chevreul.	Couerbe.	Marchaud.	
Kohlenstoff	85,095	84,895	84,86	84,90
Wasserstoff	11,880	12,099	12,05	12,00
Sauerstoff	3,025	3,006	3,09	3,10

Hieraus lassen sich die Formeln:



berechnen, von denen die eine einen geringen Verlust und die andere einen geringen Ueberschuss von Kohlenstoff voraussetzt.

Unter dem Einfluss von Salpetersäure bildet sich aus dem Gallenfett die Cholesterinsäure. Diese krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, schmilzt bei 58° löst sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Mit Basen bildet sie roth gefärbte Salze, die mit alkalischer

Basis sind leicht, die mit anderen Basen schwer oder unlöslich. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,942
Wasserstoff	7,135
Stickstoff	8,505
Sauerstoff	32,416

5. Gallenfarbstoff.

Der Gallenfarbstoff ist ein Körper der sich sowohl mit Säuren als mit Basen zu verbinden scheint. In der Galle scheint er in Verbindung mit Natron zu sein, wenigstens ist Aether im Stande der Galle Farbstoff zu entziehen, wenn man ihr zuvor einen Theil Natron genommen hat. Der Gallenfarbstoff lässt sich als farbloser, als gelber, als grüner und als rother Körper darstellen. Schwerlich ist er aber aus der Galle bis jetzt völlig rein dargestellt worden.

Bindet man ihn an Blei oder Zinn und zerlegt diese Verbindung durch Schwefelwasserstoff, so erscheint er vollkommen farblos, durch Salpetersäure oder durch anhaltende Berührung mit der Luft lässt er sich aber wieder in gelb, grün und roth verwandeln, diese verschiedenen Farben scheinen daher bestimmte verschiedene Oxydationsstufen des Gallenfarbstoffs zu bezeichnen. Leitet man Chlor durch eine Gallenlösung, so wird dadurch der Farbstoff zerstört. Hat man eine weingeistige Lösung genommen, so scheidet sich das dabei entstehende Kochsalz unauflöslich ab und es bleibt eine gelbe, klare Flüssigkeit. Hat man eine wässrige Auflösung genommen, so scheidet sich die Lösung in eine gelbe, dickflüssige, sich zu Boden setzende Substanz; und eine trübe Flüssigkeit mit schneeweissen Flocken.

Der von Berzelius aus der Galle mit Hülfe von Chlorbaryum gefällte Gallenfarbstoff¹⁾ war nach seiner Trennung von Baryt im trocknen Zustande glänzend grünbraun, ohne Geruch und Geschmack und leicht zu pulvern. Er löste sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. In Schwefel und Salzsäure wurde er mit grüner und in Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst. Ebenso lösten ihn kaustische und kohlensaure Alkalien leicht und mit grüner Farbe auf. Berzelius hält den Gallen-

1) Vergl. S. 59.

farbstoff für stickstofflos und für identisch mit dem Blattgrün. Nach meinen Untersuchungen ist jedoch der Gallenfarbstoff keineswegs stickstofffrei und ebenso wenig das Blattgrün. Was neuerdings auch durch Analysen von Scheerer und Mulder bestätigt worden ist. Ich habe den Gallenfarbstoff aus der Galle mit Hülfe von Zinnoxidhydrat gefällt. Einer weingeistigen Auflösung von Galle wurde zuerst durch Kleesäure der grösste Theil ihres Natrons entzogen, die überschüssige Kleesäure durch kohlensaures Blei entfernt und dann Zinnoxidhydrat zugesetzt. Beim Erhitzen fiel Gallenfarbstoff mit Zinnoxidhydrat verbunden nieder, diesen kann man durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden oder auch mit Schwefelsäure haltigem Weingeist behandeln, welcher den Farbstoff auszieht. Die Schwefelsäure entfernt man wieder durch kohlensauren Kalk oder kohlensaures Blei. Der so erhaltene Farbstoff war leicht löslich in Weingeist aber unlöslich in Salz und Schwefelsäure, Aetzkali und Ammoniak lösten ihn gelb.

Am leichtesten und vollständig kann man den Farbstoff aus der Galle erhalten in Verbindung mit Bilifellinsäure, davon wird jedoch erst weiter unten die Rede sein.

Ganz ähnlich wie der von mir dargestellte Gallenstoff verhielt sich der, welchen Scheerer¹⁾ bei einem Gelbsüchtigen im Harne fand. Zu seiner Darstellung wurde der icterische Harn filtrirt, der Farbstoff mit Chlorbaryum gefällt und der hellgrüne Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Ein Theil davon wurde mit kohlensaurem Natron gekocht, die gelbe Lösung filtrirt, wieder mit Salzsäure zerlegt, und die salzsaure Flüssigkeit dann von dem darin unlöslichen Farbstoff abfiltrirt. Um etwa mitgefällte Harnsäure zu entfernen, wurde der Farbstoff in einer Mischung von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether gelöst und diese Lösung verdunstet. Hierbei legte sich der Farbstoff an den Wänden des Gefässes als eine dunkelgrüne Masse an, die mit Wasser ausgewaschen wurde.

Ein anderer Theil des mit Baryt gefällten Farbstoffs wurde geradezu mit Alkohol und Salzsäure bei gelinder Digestionswärme zerlegt, die alkoholische Lösung abgedampft, der Rückstand

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 53. S. 377.

mit Wasser ausgewaschen, nochmals in Alkohol und Aether gelöst und abermals verdunstet. Der so erhaltene Farbstoff mit kohlensaurem Kali zersetzt und geglüht hinterliess einen Rückstand, der in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt nur eine Spur von Chlorsilber lieferte. Er enthielt mithin keine Salzsäure in einer chemischen Verbindung. Ebenso wenig enthielt er, wie sich Scheerer überzeugte, Schwefelsäure oder Phosphorsäure gebunden.

0,274 Grm. von diesem Farbstoff für sich geglüht, hinterliessen keine wägbare Asche.

0,338 Grm. gaben 0,824 Kohlensäure und 0,234 Wasser

0,253 Grm. 0,620 Kohlensäure und 0,173 Wasser

0,303 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,320 Platinsalmiak.

Hiernach berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	67,409	67,761
Wasserstoff	7,692	7,598
Stickstoff	6,704	6,704
Sauerstoff	18,195	17,937
	100,000	100,000

Von dem auf die zweite Art dargestellten Gallenfarbstoff gaben:

0,281 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,693 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

0,332 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,370 Platinsalmiak.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,192
Wasserstoff	7,473
Stickstoff	7,074
Sauerstoff	17,261
	100,000

Ob die geringen Unterschiede im Kohlen- und Stickstoffgehalte zwischen diesem und dem anderen, auf einem Fehler in der Analyse oder auf einem wirklichen Unterschiede beider Körper beruhten, konnte Scheerer nicht entscheiden.

Um zu erfahren, welche Veränderungen dieser Farbstoff bei längerer Einwirkung der Luft erleidet, wurden zwei Quantitäten

desselben, die eine mit Salzsäure, die andere mit kohlensaurem Natron und etwas Aetzkali, 14 Tage in einem flachen offenen Gefässe bei einer Temperatur von 30 — 35° hingestellt. Beide Quantitäten nahmen hierbei eine schwarzbraune Färbung an und wurden etwas mehr löslich in Wasser und etwas weniger löslich in Weingeist. Sodann auf die erste der obigen Methoden wieder rein dargestellt, gaben von der mit Salzsäure behandelten Quantität.

0,275 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,615 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

0,316 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,452 Platinsalmiak.

Von der mit kohlensaurem Natron und etwas Aetzkali digerirten Quantität gaben:

0,269 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,604 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

0,354 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,396 Platinsalmiak.

Hiernach berechnen sich für beide Quantitäten folgende Zusammensetzungen:

	I.	II.
Kohlenstoff	61,837	62,086
Wasserstoff	6,464	6,567
Stickstoff	9,080	7,101
Sauerstoff	22,619	24,246
	100,000	100,000

Hieraus folgert Scherer, dass der Gallenfarbstoff bei längerer Einwirkung von Luft jedenfalls viel Wasserstoff und Kohlenstoff verliert.

Schon früher hatte Scheerer Farbstoff aus Gallensteinen analysirt. Die bei diesen Analysen erhaltenen Resultaten wichen jedoch bedeutend von den eben mitgetheilten ab. Scheerer erhielt nämlich damals C 7,4 H 6,3 N 14,4 pCt. Da die Gallensteine nicht mit Salzsäure behandelt worden waren, so schien es nicht unwahrscheinlich dass diese Verschiedenheit durch eine Beimischung von kohlensaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniakmagnesia herbeigeführt worden sei. Eine kleine Quantität dieser Steine war noch vorhanden, sie wurde hervorgeholt, ausgezogen und mit Salzsäure behandelt. Hierbei entwickelte sich in der That Kohlensäure und in der durchgelaufenen Flüssigkeit ent-

wickelte sich auf den Zusatz von Kali und beim gelinden Erwärmen Ammoniak. Der nun mit Salzsäure ausgewaschene Farbstoff zeigte folgende elementare Zusammensetzung:

Kohlenstoff	62,491
Wasserstoff	6,148
Stickstoff	8,169
Sauerstoff	23,192
	100,000

Hieraus folgt, dass der in den schwarzen cholesterinarmen Gallensteinen enthaltene Farbstoff in seiner elementaren Zusammensetzung demjenigen sehr gleicht, welcher längere Zeit bei Gegenwart von Säuren und Alkalien der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist.

6. Fellinsaures Natron.

Dieser Körper bildet den Hauptbestandtheil der Galle. Er krystallisirt in vollkommen farblosen Nadeln, die sich sternförmig mit einander verbinden, und nur unter Aether aufbewahrt werden können. An der Luft und in der Wärme zerfließen sie. Sie sind sehr leicht löslich in Weingeist und noch leichter in Wasser. Sie enthalten eine bestimmte Menge Krystallisationswasser, wird dieses völlig verjagt, so werden sie in absolutem Weingeist unlöslich. Ihre wässerige Lösung wird in der Kälte durch Säuren nicht gefällt. Mit Salzsäure erwärmt, scheiden sich aus ihr braune ölarartige Tropfen ab, und mit Schwefelsäure erwärmt erhält sie das Ansehen einer alt gewordenen Galle. Salzsäures Zinn, schwefelsaures Kupfer, essigsaures Blei und Eisen, sowie Proteinverbindungen, wenn noch eine Säure hinzukommt, schlagen die wässerige Lösung nieder.

Man erhält das fellinsaure Natron, wiewohl im unreinen Zustande, wenn auf dem Wasserbad völlig eingetrocknete Galle in absolutem Alkohol gelöst, filtrirt, bis zur dünnen Syrupsconsistenz wieder eingedampft und mit Aether übergossen wird. Hierbei krystallisirt das fellinsaure Natron, jedoch verunreinigt mit Bilin, in der oben beschriebenen Form heraus. Sollte die Krystallisation bei diesem Verfahren misslingen, so enthält die Galle noch zu viel Wasser. Man hat dann nur nöthig, sie nochmals auf dem Wasserbad völlig einzutrocknen, was nur unter beständigem Umrühren gelingt, sie nach dem Eintrocknen wieder in

absolutem Alkohol zu lösen und übrigens wie früher zu verfahren. Ich habe auf diesem Wege selbst mitten im Sommer krystallisirtes fellinsaures Natron erhalten. Es vollkommen rein in grösserer Menge darzustellen ist ausserordentlich schwierig. Nichts desto weniger ist es mir gelungen, zu einer Elementaranalyse eine mehr als hinreichende Menge beinahe völlig rein darzustellen. Eine weingeistige Auflösung von Galle wurde mit Kleesäure, deren Menge jedoch im Verhältniss zum Natron der Galle nicht überschüssig war, versetzt, die Galle von dem Niederschlag abfiltrirt, die darin noch vorhandene Kleesäure durch kohlensaures Blei entfernt und das noch Blei gelöst haltende Filtrat bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft und mit Aether übergossen. In einigen Stunden war die ganze Masse krystallisirt. Der Aether wurde entfernt und statt dessen absoluter Alkohol aufgegossen. Beim ruhigen Stehen hatte sich am anderen Tage Alles wieder aufgelöst. Von dieser Lösung wurde der obere hellere Theil abgehoben, das darin gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat wie früher eingedampft und mit Aether übergossen. Es bildete sich darauf eine völlig weisse krystallinische Masse, und nachdem ich das Glas umgestürzt hatte, tropfte in einigen Wochen der noch darin befindliche Rest von gelbbrauner nicht krystallisirbarer Substanz (Bilin) ab. Nur in den Mittelpunkten der krystallinischen Sterne blieben kaum bemerkbare braune Pünktchen. Die so erhaltenen Krystalle sind nach Liebig's Ansicht saures choleinsaures Natron. Die saure Reaction derselben fand ich aber sehr schwach, und es hat fast den Anschein, als rühre diese saure Reaction mehr von anhängender als chemisch gebundener Säure her. Am reinsten, aber in zu geringer Menge, erhält man das fellinsaure Natron, wenn man den bei dem eben angegebenen Verfahren zur Krystallisation benutzten Aether mit absolutem Aether versetzt; das fellinsaure Natron krystallisirt dann aus dieser Mischung im völlig reinen Zustande heraus.

Nachdem obige Krystalle zuerst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und dann im Wasserbade bei 100° so lange getrocknet worden waren, bis kein Gewichtsverlust mehr Statt fand, wurden sie der Elementaranalyse ¹⁾ unterworfen.

1) Diese Elementaranalyse ist nicht von mir selbst, aber in meiner

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

0,208 Gramm. 0,451 Kohlensäure und 0,168 Wasser

0,218 „ 0,473 „ 0,178 „

Mit Schwefelsäure geglüht hinterliessen:

0,338 Gramm. 0,040 schwefelsaures Natron

0,465 „ 0,056 „

Mit Natronkalk geglüht gaben:

0,591 Gramm. 0,137 Platinsalmiak.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

			berechnet	gefunden
Kohlenstoff	C_{60}	4500,0	59,0	59,1
Wasserstoff	H_{52}	650,0	8,5	8,8
Stickstoff	N	88,5	1,2	1,4
Sauerstoff	O_{20}	2000,0	26,2	25,5
Natron	NaO	380,9	5,1	5,2
		7629,4	100,0	5,3

Von Schwefel enthielt diese Substanz keine Spur, auch kann der darin enthaltene 1 pCt Stickstoff nicht wohl als wesentlicher Bestandtheil angesehen werden, wie Jeder gewiss gern zugeben wird. Ich habe aber erwähnt, dass die Substanz nicht absolut rein war, sondern noch sehr kleine braune Pünktchen enthielt, dieser Verunreinigung mag der geringe Stickstoffgehalt zuzuschreiben sein.

7. Bilin.

Dieser Körper hängt dem fellinsauren Natron so innig an, dass es mir bis jetzt noch nicht gelang ihn völlig frei von demselben darzustellen. Ganz neuerdings habe ich, um das Bilin vom fellinsauren Natron zu trennen, noch Versuche mit ätherischen und empreumatisch-ätherischen Oelen, so wie auch mit Schwefelkohlenstoff angestellt, und es scheint fast, als sei eine Trennung auf diesem Wege möglich. Die Zusammensetzung des Bilins lässt sich daher noch nicht direct ermitteln. Doch kann man sich von seinem Schwefelgehalt leicht überzeugen, wenn man die von dem krySTALLISIRTEN fellinsauren Natron abgetropfte gelbbraune Materie mit Kali glüht, in Wasser löst und mit einem Blei- oder Kupfer-

Gegenwart von Herrn Dr. Kolbe zu Marburg mit rühmlichst bekannter Sorgfalt ausgeführt worden.

salz versetzt, es entsteht sogleich ein schwarzbrauner Niederschlag. ¹⁾ Das Bilin muss aber auch Stickstoff enthalten, denn die gereinigte Galle enthält Stickstoff und dieser findet sich nicht oder wenigstens nur in unwesentlicher Menge in dem aus derselben herauskrystallisirten fellinsauren Natron. Dagegen enthält dieser Körper, wenn er Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, von dem ersteren jedenfalls nur sehr wenig und von dem Kohlenstoff im Verhältniss zum Wasserstoff und von dem Wasserstoff im Verhältniss zum Kohlenstoff genau dieselbe Menge, wie sie im fellinsauren Natron vorhanden ist. ²⁾

Verbindungen der Galle.

Nachdem wir im Vorhergehenden die unwesentlichen und wesentlichen Bestandtheile der Galle näher erörtert haben, wollen wir nun noch die Verbindungen kennen lernen, welche die Galle eingehen kann. Wird die Galle ihres Natrons beraubt, so erhält man eine Säure, welche wahrscheinlich nur von einer Zerlegung des fellinsauren Natrons herrührt, aber in Verbindung mit Bilin sich sehr leicht zersetzt, und namentlich bei Gegenwart von Wasser, dem Zutritt der Luft und einer erhöhten Temperatur Producte liefert, die meistens ebenfalls sauer sind. So erhält man z. B., wie ich weiter unten bei den Zersetzungsproducten noch genauer angeben werde, Cholsäure, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, aber keinen Schwefel enthält, wenn man Galle mit wenig Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt und bei einer erhöhten Temperatur dem Luftzutritt aussetzt. Liebig nennt die aus der Galle nach Entziehung ihres Natrons erhaltene Säure Gallensäure, Allein Liebig's Gallensäure ist kein reiner Körper, sie ist eine Verbindung oder ein Gemenge von Fellinsäure und Bilin. Liebig stützte sich bei seiner Ansicht auf die übereinstimmenden Resultate, welche Demarçay, Kemp, Theyer und Schlosser bei den Analysen der Galle, der daraus abgeschiedenen Gallensäure und

1) Enthält die Materie noch schwefelsaure Salze, so fällt man sie zuvor mit salpetersaurem Baryt. Bei den von mir angestellten Versuchen waren jedoch keine schwefelsauren Salze vorhanden.

2) Vergl. die Analyse des fellinsauren Natrons S. 107 mit den Gallenanalysen S. 80.

deren künstlichen Verbindungen erhielten. Allein nichts desto weniger ist Liebig's Ansicht falsch und die Uebereinstimmung der unter seiner Leitung angestellten Analysen erklärt sich aus der Leichtigkeit, mit welcher das Bilin der Fellinsäure folgt. Es gibt kein Mittel, aus der Galle Fellinsäure niederschlagen, ohne dass nicht zugleich auch Bilin gefällt würde. Nur durch Krystallisation konnte ich fellinsaures Natron von Bilin trennen.¹⁾ Ausserdem ist auch noch bei allen diesen Analysen der Schwefel übersehen worden. Berzelius nennt die aus der Galle nach Abscheidung ihres Natrons erhaltene Säure Bilifellinsäure, wodurch klar ausgesprochen wird, dass diese Säure kein reiner einfacher Körper sei. Ich werde diesen Ausdruck beibehalten, um damit ebenfalls eine Verbindung von Fellinsäure mit Bilin zu bezeichnen, welche man immer erhält, wenn man einer Auflösung von gewöhnlicher Galle Natron entzieht. Die Bilifellinsäure kann nun mit einer Menge von Körpern, sowohl aus der organischen als anorganischen Welt, Verbindungen eingehn, und diese Verbindungen, welche für die Physiologie zum Theil von der höchsten Wichtigkeit sind, wollen wir in dem Folgenden näher betrachten.

A. Verbindungen der Bilifellinsäure mit anorganischen Körpern.

Die anorganischen Körper, mit welchen die Bilifellinsäure Verbindungen eingeht, sind sowohl Metalle als Alkalien. Die Verbindungen mit Metallen sind entweder basisch oder sauer, neutrale Verbindungen scheinen nicht wohl darstellbar, oder zerfallen wenigstens sehr leicht in basische und saure. Die basischen Verbindungen sind schwer oder unlöslich in Wasser, löslicher in Weingeist, und noch löslicher in Säuren, wie Essigsäure und Salpetersäure. Die sauren Verbindungen dagegen sind ziemlich leicht löslich, sowohl in Wasser als in Weingeist. Schlägt man daher eine wässrige Lösung von Galle mit einem Metallsalz nieder, so erhält man neben der basischen unlöslichen Verbindung zugleich eine saure, welche gelöst bleibt, doch gibt

1) Eine Darstellung von Fellinsäure aus reinem krystallisirtem fellinsaurem Natron muss ich mir noch für spätere Zeit versparen. Für jetzt war dieses nicht möglich, weil schon die Darstellung des reinen krystallisirten fellinsauren Natrons mit so viel Schwierigkeiten verknüpft ist.

es auch hiervon Ausnahmen. Versetzt man z. B. eine wässrige Lösung von Galle mit sechstel salpetersaurem Bleioxyd¹⁾ im Ueberschuss und erwärmt, so erhält man neben einer basischen unlöslichen Verbindung zugleich eine neutrale, die gelöst bleibt. Die Metallsalze, durch welche man Galle fällen kann, sind ausser salpetersaurem Silber und Blei, essigsaures Blei, schwefelsaures Kupfer, salzsaures Zinn und, wie ich neuerdings entdeckt habe, essigsaures Eisenoxyd. Das basisch bilifellinsaure Eisenoxyd löst sich in Weingeist, wiewohl etwas schwierig, sehr leicht aber in Salpetersäure. Durch Schwefelwasserstoff lässt es sich in lösliches saures bilifellinsaures Eisenoxydul reduciren. Aus dem bilifellinsauren Eisen lassen sich mit Leichtigkeit Verbindungen der Bilifellinsäure mit reinen und erdigen Alkalien darstellen. Die Verbindungen mit reinen Alkalien sind meist leicht löslich. Bemerkenswerth ist darunter die Verbindung mit Lithion, die unter allen am leichtesten krystallinisch dargestellt werden kann. Ob sich hierbei wieder Bilin abscheidet, konnte ich noch nicht untersuchen. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass das Bilin unter dem Einfluss der Fellinsäure eine Veränderung erleidet und dass hierin der Grund liegt, warum die von Demarçay, Theyer und Schlosser künstlich dargestellte Galle in ihren Eigenschaften von der natürlichen etwas verschieden ist. Man erhält die Verbindung mit Lithion, wenn bilifellinsaures Eisen so lange mit Lithion versetzt wird, als sich Eisen ausscheidet. Man entfernt das ausgeschiedene Eisen durch Filtriren, verdampft das Filtrat bis zur Bildung eines krystallinischen Häutchens und übergiesst es dann wiederholt mit Aether, so lange sich noch Krystalle absetzen. Die Verbindungen der Bilifellinsäure mit erdigen Alkalien sind meist schwer oder unlöslich. Es ist mir nicht gelungen, eine derselben im krystallinischen Zustande zu erhalten.

B. Verbindungen der Bilifellinsäure mit organischen Körpern.

Die Verbindungen der Bilifellinsäure mit organischen Körpern, obwohl sehr zahlreich und für die Physiologie von der grössten Wichtigkeit, waren doch bisher noch gänzlich unbekannt.

1) Erhalten aus salpetersaurem Blei durch überschüssiges Ammoniak.

Man erhält sie, wenn Galle mit dem betreffenden organischen Körper gemischt und dieser Mischung eine Säure zugesetzt wird. Die zugesetzte Säure entzieht dann der Galle ihr Natron und die Bilifellinsäure verbindet sich mit dem angewandten Körper. Die hierher gehörigen organischen Körper sind namentlich Proteinverbindungen. Die zugesetzten Säuren müssen wo möglich solche sein, welche den organischen Körper nicht niederschlagen. Wir wollen nun die Verbindungen der Bilifellinsäure mit organischen Körpern, so weit ich dieselben bis jetzt in ihrem unreinen Zustande kennen gelernt habe, der Reihe nach durchgehen.

1. *Bilifellinsäure und Albumin.*

Man erhält das bilifellinsaure Albumin, wenn man eine wässrige Lösung der Galle mit einer wässerigen Lösung von Albumin vermischt und dann so lange Essigsäure zusetzt, als ein Niederschlag entsteht. Der entstandene Niederschlag, der, wenn die Galle nicht vorher entfärbt worden war, zugleich den Farbstoff enthält, wird wiederholt mit reinem Wasser ausgesüsst, dann noch auf dem Filter gewaschen und endlich zwischen Fliesspapier ausgepresst. Er gleicht geronnenem Eiweiss, ist grünlich bei nicht entfärbter und weiss mit einem Stich ins Gelbe bei entfärbter Galle. Er lässt sich trocknen und dann pulvern. Das nicht getrocknete frisch gefällte bilifellinsaure Albumin ist unlöslich in Wasser und Weingeist, aber löslich in kalter Schwefelsäure, in kochender Essigsäure, so wie in erwärmter Salz- und Salpetersäure. Die schwefelsaure Auflösung ist braunroth und ohne Zweifel mit einer Zersetzung verbunden. Die Auflösung in kochender Essigsäure ist klar und farblos, gelatinirt aber beim Erkalten wie Leim. Die salpetersaure Auflösung ist gelblich und setzt sehr bald weisse Körnchen ab, die oben aufschwimmen. Die salzsaure Auflösung hat fast die Farbe wie Galläpfeltinktur, wird sehr bald trüb und setzt reichlich Flocken ab. Schwieriger erfolgt die Auflösung in reinen und kohlen sauren Alkalien. Aetzkali löst das bilifellinsaure Albumin zwar vollständig, aber sehr langsam auf. Ammoniak hinterlässt durchscheinende Flocken, kohlen saures Natron scheint nur sehr wenig zu lösen. Wird das bilifellinsaure Albumin getrocknet, so widersteht es der auflösenden Wirkung der Säuren in hohem Grade. Selbst nach längerer Berührung damit wurde in der Kälte wenig gelöst. Voll-

ständig und mit schöner rosenrother Farbe löste sich jedoch das getrocknete bilifellinsaure Albumin in concentrirter Schwefelsäure mit Zucker, wiewohl erst nach mehreren Stunden. Gegen Alkalien verhielt sich das bilifellinsaure Albumin im getrockneten Zustande ähnlich wie im frischen.

Es war von Interesse zu wissen, ob man bilifellinsaures Albumin auch mit Hülfe einer schwächeren Säure als Essigsäure darstellen könne. In einer Mischung von Galle und Albumin wurde daher ein starker Strom Kohlensäure geleitet und in der That entstand alsbald eine starke Trübung, die durch nichts anderes als sich bildendes bilifellinsaures Albumin veranlasst werden konnte.

2. *Bilifellinsäure und Casein.*

Das bilifellinsaure Casein erhält man, wenn frische abgerahmte Milch mit Galle vermischt und dieser Mischung überschüssige Weinsteinssäure so lange zugesetzt wird, als sich ein flockiger Niederschlag bildet. Man lässt diesen sich setzen, giesst die darüberstehende Flüssigkeit ab, süsst ihn mit Wasser aus, wäscht ihn dann noch auf dem Filter und presst ihn endlich zwischen Fliesspapier. Das so erhaltene bilifellinsaure Casein gleicht dem bilifellinsauren Albumin, ist aber meist mehr gefärbt und hat eine dichtere und zähere Consistenz. Getrocknet lässt es sich pulvern. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist. Es löst sich nicht wie das bilifellinsaure Albumin in kochender Essigsäure klar und vollkommen auf, sondern bildet damit eine trübe Flüssigkeit, in welcher der grösste Theil ungelöst herumschwimmt. Noch weniger löst es sich in Weinsteinssäure. Erwärmte Salpetersäure löst es trübe unter Entwicklung von rothen Dämpfen. Erwärmte Schwefelsäure löst es braunroth, ähnlich wie das bilifellinsaure Albumin. Wasser bewirkt in dieser Lösung einen milchigen Niederschlag. Erwärmte Salzsäure bildet damit eine trübe schmutzig braune Flüssigkeit. Aetzkali bewirkt ebenfalls nur eine trübe Auflösung, die selbst beim Erwärmen nicht klar wurde, und nach dem Erkalten reichlich aschfarbige Flocken absetzte. Ammoniak entfärbte das bilifellinsaure Casein und liess es ungelöst in schneeweissen Stücken zurück. Mit Weingeist anhaltend gekocht verwandelte es sich zum Theil in eine beim Erkalten gelatinirende Masse.

3. *Bilifellinsäure und Fibrin.*

Wird aus geschlagenem Blute erhaltenes und wohl ausgewaschenes Fibrin in feine Stückchen zerschnitten und anhaltend mit Essigsäure gekocht, so quillt es darin nach und nach bedeutend auf und verwandelt sich endlich in eine vollkommen durchsichtige gleichartige Gallerte. Versetzt man nun diese mit einer wässerigen Gallenlösung, so wird augenblicklich alles Fibrin als bilifellinsaures in grünlich gefärbten Flocken niedergeschlagen. Diese sammelt man, wäscht sie und presst sie dann zwischen Fliesspapier aus. Das so erhaltene bilifellinsaure Fibrin zeichnet sich wie das bilifellinsaure Casein durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren und Alkalien aus. In Aetzkali löste es sich zwar innerhalb einiger Stunden beinahe völlig auf, dagegen hatte Ammoniak selbst nach mehreren Tagen nur wenig aufgelöst. Concentrirte Salzsäure bildete damit eine trübe Lösung, eben so kochende Essigsäure, und concentrirte Schwefelsäure löste es sehr langsam zu einer braunrothen Flüssigkeit.

4. *Bilifellinsäure und Pepsin.*

Man erhält das bilifellinsaure Pepsin, wenn man abgespülte Schleimhaut aus dem Laabmagen des Ochsen mit Wasser auszieht, diesen Auszug filtrirt mit Galle mischt und etwas verdünnte Salzsäure zusetzt. Der dadurch sich bildende Niederschlag von bilifellinsaurem Pepsin wird mit Wasser ausgestüsst und getrocknet. Er lässt sich pulvern, hat eine gelbbraune Farbe und ist leicht löslich in Essigsäure und kohlensaurem Natron. Die essigsäure Lösung gab mit Zucker und Schwefelsäure die der Galle eigenthümliche Reaction.

5. *Bilifellinsäure und verdautes Albumin.*

Wird durch salzsaure Verdauungsflüssigkeit künstlich verdautes Albumin filtrirt und diesem Filtrat Galle zugesetzt, so bildet sich sogleich eine starke Trübung und nach einiger Zeit setzt sich auf dem Boden eine klebrige zähe dickflüssige Masse ab, die sich aussüssen und trocknen lässt. Ich halte sie für bilifellinsaures verdautes Albumin und Pepsin, dem jedoch leicht etwas Choloidinsäure beigemischt sein könnte. Sie löst sich in kochendem Alkohol, scheidet sich aber beim Erkalten in Flocken wieder

Platner, über die Galle.

aus. Sie löst sich ferner sowohl in kalter als in warmer Essigsäure und in kohlensaurem Natron. Die essigsaure Auflösung wird nicht gefällt durch Galläpfeltinctur aber vorübergehend durch Kaliumeisencyanür.

Es entsteht die nicht unwichtige Frage ob bei obigem Verfahren alles vorhandene verdaute Albumin niedergeschlagen werden kann. Es wäre denkbar, dass es so zu sagen basische unlösliche und saure lösliche Verbindungen von Bilifellinsäure mit verdaulichem Albumin gäbe.

Es könnten sich auch bei der Verdauung aus dem Albumin zwei verschiedene Körper bilden, von denen nur der eine durch Galle unlöslich niedergeschlagen würde. Diese Fragen, so wichtig sie auch sind, habe ich doch noch nicht entscheiden können. Ihre Beantwortung ist um so schwieriger, da man es hier nicht bloss mit Albumin, sondern auch noch mit Pepsin zu thun hat.

Soviel ist indessen jedenfalls sicher, dass verdautes Albumin und rohes Albumin sich gegen Bilifellinsäure sehr verschieden verhalten und in Verbindung mit dieser, zwei durchaus verschiedene Körper darstellen.

Aehnlich wie bilifellinsaures verdautes Albumin zeigte sich auch bilifellinsaures verdautes Fibrin.

6. *Bilifellinsäure und Proteinritoxyd.*

Ich liess Rindfleisch mit Wasser anhaltend kochen. Die dadurch erhaltene Fleischbrühe wurde filtrirt. Sie ging vollkommen klar durch's Filter.

Wenn Mulder Recht hat, musste sie ausser etwas Leim, der vom Zellgewebe herrührt, vorzugsweise Proteinritoxyd enthalten. Sie wurde aber durch Salzsäure nicht getrübt, obwohl Proteinritoxyd dadurch gefällt werden soll. Ich vermischte sie nun mit Galle und versetzte einen Theil derselben mit Essigsäure und den anderen mit Salzsäure. Sofort entstand in beiden Flüssigkeiten eine starke Trübung, in der salzsauren jedoch stärker als in der essigsauren. Ich versuchte die salzsaure Flüssigkeit klar zu filtriren, allein dieses misslang durchaus, sie ging trüb durch alle Filter. Nun liess ich beide Flüssigkeiten ruhig stehen, damit die Trübung sich absetzen sollte. Dieses gelang bei der essigsauren Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden vollkommen. Sie klärte sich ganz und gar auf und es bildete sich ein geringer

klebriger Bodensatz. Dieser wurde, nachdem die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen worden, wiederholt mit Wasser ausgesüsst und dann an der Luft getrocknet. Die so erhaltene geringe Substanz war gelbbraun, durchscheinend, glänzend und leicht zu pulvern. Sie war unlöslich in Wasser, wenig oder gar nicht löslich in Weingeist, unvollkommen löslich in kohlensaurem Natron, aber vollständig löslich in Essigsäure und Salzsäure. Hieraus erklärt sich die geringe Menge der erhaltenen Substanz. Der grösste Theil war in der überschüssig zugesetzten Essigsäure gelöst geblieben.

Die essigsaure Auflösung wurde nicht gefällt durch Galläpfeltinctur, und Kaliumeisencyanür bewirkte darin nur eine leichte Trübung.

Die salzsaure Flüssigkeit war selbst nach mehreren Tagen noch nicht klar und liess sich ebensowenig klar filtriren, obwohl sich ein weisslicher pulverförmiger Bodensatz gebildet hatte, der microscopisch untersucht, eine Menge Krystalle zeigte, die sich in reinem Wasser lösten.

7. *Bilifellinsäure und Leim.*

Man erhält bilifellinsauren Leim, wenn eine Mischung von Galle und filtrirter Leimlösung mit Salzsäure versetzt wird. Man lässt den sich entstehenden Niederschlag absetzen, süsst ihn mit Wasser aus und trocknet ihn an der Luft. Er ist braun, glänzend und durchscheinend ganz wie gewöhnlicher Leim. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht und vollständig löslich in Alkohol, Essigsäure und kohlensaurem Natron. Auch erwärmte Salzsäure vermag ihn aufzulösen, beim Erkalten trübt sich aber die Lösung. Die alkoholische Auflösung wird durch Galläpfeltinctur stark getrübt und es setzen sich nach einiger Zeit gelb gefärbte Flocken ab.

8. *Bilifellinsäure und Zucker.*

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Bilifellinsäure auch mit Zucker und Gummi eine Verbindung eingeht, doch gelang es mir noch nicht eine solche Verbindung mit Bestimmtheit nachzuweisen. Wenn sie existirt, so ist sie ohne Zweifel in salzsaurem und essigsaurem Wasser löslich. Bemerkenswerth ist jedoch, dass eine Mischung von fettfreiem, bilinhaltigem, saurem fellin-

saurem Natron und Zucker auf den Zusatz von Salzsäure und Essigsäure vollkommen klar blieb, während eine Mischung von fetthaltiger neutraler Galle mit Zucker oder Gummi auf den Zusatz von Essigsäure vorübergehend und auf den Zusatz von Salzsäure dauernd getrübt wurde. Doch ist es mir keineswegs etwa gelungen eine Verbindung von Zucker und Gallenfett nachzuweisen.

9. *Bilifellinsäure und Gallenschleim.*

Setzt man frischer Galle, Kleesäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so wird der in ihr enthaltene Schleim gefällt. An dieser Fällung hat jedoch die zugesetzte Säure nur einen indirecten Antheil, indem der Schleim nicht durch sie selbst, sondern vermittelt der durch sie frei gewordenen Fellinsäure gefällt wird. Der gefällte Schleim wird gesammelt, ausgepresst, dann mit Wasser ausgesüsst, und nochmals ausgepresst. Er ist in Wasser und Weingeist unlöslich, doch zieht der letztere anfänglich Farbstoff aus. Wird er mit kohlensaurem Natron behandelt, so entsteht kein Aufbrausen und er löst sich darin selbst beim Kochen nur wenig. Leichter löst ihn Aetzkali. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen ihn braunroth. Am besten löst ihn Essigsäure, woraus ersichtlich ist, dass man durch überschüssige Essigsäure den Schleim aus der Galle nicht vollständig niederschlagen kann. Die essigsäure Auflösung gab mit Zucker und Schwefelsäure die der Galle eigenthümliche Reaction.

10. *Bilifellinsäure und Gallenfarbstoff.*

Wird schleimfreie Galle ¹⁾ bei einer Temperatur von $+ 16 - 24^{\circ}$ R. tropfenweise mit einer hinreichenden Menge von concentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht zuerst eine starke milchige Trübung, nach einiger Zeit setzt sich aber aller Gallenfarbstoff in Verbindung mit Bilifellinsäure als eine klebrige zähe dickflüssige Masse ab. ²⁾ Man löst diese, nachdem die darüber

1) Ich habe bei diesem Versuch frische Galle benutzt, bei der durch wenig Schwefelsäure der Schleim gefällt und durch Filtriren entfernt worden war.

2) Es ist dieses der Körper, welchen Berzelius zuerst als schwefelsauren Gallenstoff beschrieben hat. Vergl. oben S. 7 u. 8. Giesst man die Flüssigkeit, aus welcher aller Farbstoff gefällt worden ist, ab, und versetzt sie von neuem mit Schwefelsäure, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, dieser wäre der schwefelsaure Gallenstoff von Berzelius in reinerem Zustande.

stehende Flüssigkeit möglichst sorgfältig abgegossen, in Weingeist und versetzt diese Lösung mit überschüssiger geschlemmter Kreide um Schwefelsäure zu entfernen. Es gelingt jedoch nicht die saure Reaction der Lösung durch Kalk völlig abzustumpfen. Ich fand sie selbst nach vierzehntägiger Berührung mit überschüssigem kohlensaurem Kalk noch schwach sauer. Nach Entfernung des Kalks durch Filtriren erhält man eine prächtig grüne Flüssigkeit, welche sich ohne Veränderung bei gelinder Wärme ganz wie Galle eintrocknen lässt. Die eingetrocknete Substanz löst sich ebenso wie in Weingeist, auch leicht in weingeisthaltigem Aether und in Essigsäure. Mit Wasser bildet sie eine trübe grünlich weisse Flüssigkeit. Die weingeistige Lösung lässt sich mit Ammoniak neutralisirt, durch Schwefelwasserstoff in Gelb umwandeln und durch Salpetersäure in Roth.

Zersetzungsproducte der Galle.

Als Zersetzungsproducte der Galle sind Cholsäure, Choloidinsäure oder Gallenharz, Dyslysin und Taurin zu betrachten. Nur das letzte von diesen Zersetzungsproducten enthält Schwefel. Man erhält es, wenn man Galle mit Salzsäure kocht, vrgl. S. 33, oder durch Bleisalze zerlegt, vrgl. S. 19. Demarçay, Liebig und Andere, welche glauben, dass die Galle wesentlich zusammengesetzt sei nur aus einer eigenthümlichen Säure in Verbindung mit Natron, haben behauptet, dass diese Säure von Natron getrennt und mit Wasser erwärmt, in Taurin und Choloidinsäure zerfalle. Allein diese Behauptung ist nach den von mir mitgetheilten neuen Thatsachen offenbar falsch. Das Taurin enthält nicht nur Schwefel, sondern auch Stickstoff, allein weder Schwefel noch Stickstoff finden sich in der eigenthümlichen Natronverbindung, welche den hauptsächlichsten Bestandtheil der Galle ausmacht und von mir krystallinisch dargestellt worden ist. Das fellinsäure Natron kann daher dem Taurin nur Kohlenstoff, Wasserstoff und vielleicht auch Sauerstoff liefern, der Schwefel- und Stickstoffgehalt muss von dem zweiten Bestandtheil der Galle, welche ich mit Bilin bezeichnet habe, herrühren. Wie sich Taurin aus diesem bildet, wissen wir nicht.

Was die anderen Zersetzungsproducte, d. h. Cholsäure,

Choloidinsäure und Dyslysin betrifft, so scheint das Eine immer eine weitere Zersetzung des Vorhergehenden zu sein. Damit in Einklang würde auch ihre abnehmende Löslichkeit stehen. Cholsäure löst sich in Wasser und in Weingeist, wenn auch in dem ersteren schwer, Choloidinsäure löst sich nur in Weingeist und Dyslysin löst sich weder in Wasser noch in Weingeist. Man erhält das Dylysin, wenn Choloidinsäure anhaltend mit Salzsäure behandelt wird, vergl. S. 88 und die Choloidinsäure, wenn Cholsäure wiederholt in Weingeist gelöst und zur Trockne verdampft wird. Die Cholsäure verwandelt sich hierbei in einen weissen harzartigen Körper, der anfangs indessen noch unveränderte Cholsäure enthält. Kocht man denselben daher mit Wasser, so krySTALLISIRT beim Erkalten wieder Cholsäure heraus, auf dem Boden des Gefässes setzt sich aber die in Choloidinsäure umgewandelte Cholsäure als in Wasser unlöslich ab. Durch wiederholtes Schmelzen wird der zuerst erhaltene harzartige Körper immer mehr und mehr in Choloidinsäure verwandelt. Soll dieses aber vollkommen geschehen, so muss man die Hitze soweit steigern, bis das flüssige Harz einen Stich ins Gelbe bekommt. Der unter Choloidinsäure oder Gallenharz gewöhnlich verstandene Körper ist jedoch schwerlich bloss veränderte Cholsäure, sondern, wie schon Berzelius angedeutet hat, wahrscheinlich ein Gemenge von verschiedenen harzartigen Körpern. Es genügt mir, gezeigt zu haben, dass Cholsäure für sich einen Körper dieser Art liefern kann. Alle diese Versuche sind von mir jedoch nur mit Gmelins Cholsäure angestellt worden, die ich aber auf einem anderen Wege als Gmelin, wie weiter unten sogleich mitgetheilt werden soll, dargestellt habe. Die von Gmelin dargestellte Cholsäure darf man nicht verwechseln mit einer anderen Säure dieses Namens, welche Demarçay dargestellt hat. Demarçay kochte Galle mit Aetzkali vergl. S. 34 u. 89, und erhielt dabei eine Säure, welche er Cholsäure nannte, und mit der von Gmelin dargestellten Cholsäure für identisch hielt. Allein Gmelins Cholsäure enthält Stickstoff, während Demarçays Cholsäure davon frei ist. Ausserdem ist auch der Gehalt der übrigen Elemente in Gmelins Cholsäure ganz anders als in Demarçays Cholsäure, so dass es wirklich ganz unbegreiflich ist wie im Laboratorium zu Giessen dieses hat übersehen werden können. Gmelin stellte seine Cholsäure aus der Galle dar, indem er dieselbe mit neutra-

lem essigsaurem Blei fällte, den Niederschlag in Wasser und Essig vertheilte, durch Schwefelwasserstoff zerlegte und das concentrirte Filtrat dem Zutritt der Luft aussetzte. Vergl. S. 17. Ganz dieselbe Säure habe ich jedoch aus der Galle auch mit Hülfe von atmosphärischer Luft und Schwefelsäure erhalten. Man versetzt zu diesem Zweck frische Galle, so wie sie aus der Gallenblase erhalten wird, mit Schwefelsäure. 100 — 120 Tropfen Schwefelsäurehydrat auf 1 Kilogramm Galle. Auch kann man statt Schwefelsäure Salzsäure anwenden und in diesem Falle habe ich zu jedem Kilogramm frischer Galle 180 — 200 Tropfen concentrirte Salzsäure gesetzt. Die so bereitete Mischung lässt man in einem verschlossenen Gefässe einige Stunden stehen, wobei sich der ausgeschiedene Schleim etwas absetzt, darauf wird die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat bei einer Temperatur von $+16^{\circ}$ — $+22^{\circ}$ R. in einem flachen Gefässe mehrere Tage dem Zutritt der Luft ausgesetzt. Erhöhte Temperatur befördert die Bildung der Cholsäure sehr, besonders wenn man Salzsäure angewandt hat. Ich habe in diesem Fall die Flüssigkeit mit dem besten Erfolg 12 Stunden lang in einer Temperatur zwischen $+30^{\circ}$ — 40° R. erhalten. Bei diesem Verfahren erhält man in der Regel eine reichliche Menge Cholsäure, die theils in einzelnen feinen Nadeln, theils in Kügelchen von der Grösse kleiner Stecknadelknöpfe herauskrystallisirt. Bisweilen missglückt aber die Darstellung der Cholsäure auf diesem Wege. Woran dieses liegt, habe ich noch nicht ausfindig machen können. Dagegen habe ich absichtlich ihre Bildung durch Abschluss der Luft und sehr niedrige Temperatur verhindern können. Ich habe niemals Cholsäure erhalten, wenn ich die mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzte und filtrirte Galle sofort fest verschloss, und ich sah Cholsäure entstehn, als ich die mehrere Tage verschlossenen Gefässe der warmen Luft zugänglich machte. Dieselbe Beobachtung machte ich auch bei der Darstellung der Cholsäure nach Gmelins Verfahren. Vrgl. S. 17. Anm. 5. Hat man Cholsäure auf die oben angegebene Weise erhalten, so wird sie auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet, dann in einen Kolben gethan und mit einer hinreichenden Menge Wasser bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten setzt sich der noch darin befindliche Farbstoff nebst anderen Unreinigkeiten als eine feste zusammenhängende Masse auf dem Boden

des Kolben ab, während in dem darüberstehenden Wasser Cholsäure rein herauskrystallisirt. Man nimmt sie heraus, löst sie abermals in kochendem Wasser und filtrirt die kochend heisse Lösung. Die nach dem Erkalten krystallisirte Säure wird schließlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ich habe bei diesem Verfahren von 1 Kilogramm Galle fast zehn Gramm reine Cholsäure erhalten. Diese Säure ist, wie schon aus dem Mitgetheilten erhellt, sehr schwer löslich in kaltem, aber ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Sie löst sich ferner sehr leicht in Weingeist, schwieriger in Weingeist haltigem Aether. Sehr reichlich wird sie von kalter concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, weniger reichlich von concentrirter Salzsäure und Essigsäure. Auch eine wässerige Auflösung von Galle nimmt sie leicht und reichlich auf. Ihre wässerige Lösung reagirt schwach sauer und treibt aus kohlensaurem Natron Kohlensäure aus; sie wird nicht gefällt durch Bleizucker, Kupfervitriol, Sublimat, Galläpfeltinctur, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd. Demnach stimmt sie mit der von Gmelin entdeckten Cholsäure in ihrem Verhalten ganz überein.

Eine Elementaranalyse derselben, welche Herr Dr. L. Posselt dahier auf meine Veranlassung ausgeführt hat, ergab folgende procentische Zusammensetzung: ¹⁾

Kohlenstoff	46,96
Wasserstoff	15,90
Stickstoff	3,21
Sauerstoff	33,93
	100,00

Die Cholsäure verbindet sich nicht nur mit anorganischen Basen zu Salzen, sondern ist auch im Stande Proteinverbindungen niederzuschlagen. Wird eine wässerige Lösung von Cholsäure mit Eiweiss versetzt, so wird dieses, wiewohl locker nie-

1) Ich muss hierbei bemerken, dass Herr Dr. Posselt leider durch Krankheit bis jetzt verhindert wurde, sich von der Richtigkeit dieser Analyse durch eine Wiederholung derselben zu überzeugen. Er behält sich daher eine Bestätigung derselben, so wie die analytische Untersuchung der wichtigsten cholsauren Salze für eine spätere Zeit vor. Sollte indessen diese Analyse auch nicht ganz richtig sein, so kann sie doch dazu dienen, jeden etwa noch vorhandenen Zweifel an der Verschiedenheit von Gmelins und Demarçays Cholsäure zu beseitigen.

dergeschlagen. Da Cholsäure in kaltem Wasser aber nur sehr wenig löslich ist, so war zu untersuchen, ob nicht mit Hülfe eines leicht löslichen cholsauren Salzes ein dichter Niederschlag erhalten werden könnte und — was am wichtigsten war, — ob dieser nicht mit den bilifellinsauren Proteinverbindungen etwa übereinstimmend wäre. Es wurde daher cholsaures Natron mit Eiweiss gemischt und dann Essigsäure zugesetzt. Sogleich entstand ein Niederschlag. Allein, wenn das so niedergeschlagene Eiweiss auch etwas dichter war, als bei dem ersten Versuch, so glich es doch keineswegs dem bilifellinsauren Albumin und zeigte sich in seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien wesentlich davon verschieden.

Mit Aetzkalilauge behandelt, verwandelte es sich sogleich in eine durchsichtige Gallerte, welche beim gelinden Erwärmen völlig aufgelöst wurde. Ebenso löste es sich leicht und ohne Trübung oder Farbenveränderung in kalter concentrirter Salz- und Schwefelsäure sowie in kochender Essigsäure.

Das von mir angegebene Verfahren zur Darstellung der Cholsäure führt zu der Frage: was bleibt zurück, wenn alle Cholsäure herauskrystallisirt ist. Hierauf kann ich für jetzt noch keine genügende Antwort geben. Indessen habe ich gefunden: erstlich, dass in dem Rückstand noch unzerlegtes fellinsaures Natron vorhanden ist, sodann, dass derselbe durch basisch essigsaures Blei gefällt, keinen klebenden pflasterartigen Niederschlag mehr gibt, und endlich, dass sich daraus Taurin gewinnen lässt. Ich gewann dieses aus der mit Salzsäure behandelten Galle auf folgende Art. Sie wurde durch Abdampfen concentrirt und dann mit überschüssiger Salzsäure so lange gekocht, bis sie sich in eine etwas trübe gelbliche Flüssigkeit und eine dunkelgrüne zu Boden sinkende harzartige Masse schied. Von dieser wurde dann die Flüssigkeit, welche fast nichts als Kochsalz enthielt, abgegossen, abermals etwas Salzsäure und Wasser zugesetzt und nun anhaltend mehrere Stunden gekocht, bis sich alle Substanz in eine fast schwarze, auf die Oberfläche steigende Masse verwandelt hatte. Nach dem Erkalten goss ich die Flüssigkeit ab, kochte den Rückstand noch einige Mal mit salzsaurem Wasser aus und concentrirte die gesammelten Flüssigkeiten möglichst stark. Hierbei schied sich nochmals ein wenig harzartige braune Substanz ab, diese wurde entfernt und dann

das fünffache Volumen Alkohol zugesetzt. Nach einigen Stunden hatten sich darauf sehr schöne Taurinkrystalle gebildet, die auf einem Filter gesammelt und umkrystallisirt wurden.

Es bleibt mir nun noch übrig Einiges über die eigenthümliche schöne violette Färbung zu sagen, welche man erhält, wenn man Galle mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure mischt, und welche ihre Entstehung offenbar einer Zersetzung verdankt. In dieser Beziehung ist nun zuerst zu erwähnen, dass man dieselbe violette Farbe und zwar am reinsten und schönsten erhält, wenn man die von mir dargestellte Cholsäure mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure ¹⁾ versetzt. Hat man dazu eine weingeistige Auflösung der Cholsäure benutzt, so kann man nach Entstehung der erwähnten Farbe beliebige Quantitäten von Weingeist zusetzen, ohne dass die Flüssigkeit sich trübt oder ihre Farbe sich ändert. Sie bleibt vollkommen klar und die Intensität der Farbe nimmt nur ab nach dem Grade der Verdünnung. Selbst nach mehreren Tagen und bei Zutritt der Luft hatte sich Klarheit und Farbe unverändert erhalten. Hat man eine wässrige Auflösung von Cholsäure angewendet und verdünnt man die Flüssigkeit nach Bildung der violetten Farbe mit Wasser, so scheiden sich theils rosenrothe, theils braune Flocken ab. Bei fortgesetzter Verdünnung lösen sich die rosenrothen Flocken, jedoch wieder auf und nur die braunen bleiben unlöslich zurück. Diese sind Gallenharz. Nachdem ich gefunden hatte, dass reine Cholsäure die beim Vermischen der Galle mit Zucker und Schwefelsäure entstehende violette Farbe ebenfalls hervorbringt und zwar weit schöner und reiner, wünschte ich zu wissen, ob das dieser am nächsten stehende Zersetzungsproduct, die Choloidinsäure oder das Gallenharz auch noch im Stande sei die erwähnte Farbe hervorzubringen. Es wurde daher etwas Gallenharz in Weingeist gelöst und mit Zuckerlösung und Schwefelsäure versetzt. Auch hierbei zeigte sich in der That noch eine, wiewohl geringe violette Färbung. Sie wurde aber verwischt durch eine braune Farbe, die noch deutlicher hervortrat, als die Flüssigkeit mit Weingeist verdünnt wurde. Hieraus glaube ich nun Folgendes schliessen zu dürfen:

¹⁾ Statt Schwefelsäure kann man auch Salzsäure anwenden, allein dann muss man die Flüssigkeit erwärmen.

1. Dass die violette Färbung der Galle durch Zucker und Schwefelsäure bedingt ist, sowohl durch ihren stickstoffhaltigen als ihren stickstofflosen Bestandtheil.

2. Dass sich aus diesen unter dem Einfluss von Schwefelsäure zuerst Cholsäure bildet.

3. Dass durch das Zusammenwirken von Cholsäure, Zucker und Schwefelsäure ein neuer in Weingeist und Wasser löslicher Körper entsteht, welcher jene violette Farbe besitzt.

4. Dass die sogenannte Choloidinsäure oder das Gallenharz in der Regel noch mit etwas Cholsäure verbunden ist, welche durch kochen mit Wasser nicht daraus entfernt wird.

II.

Nutzen der Galle.

Ueber den Nutzen der Galle, d. h. über die Rolle, welche sie bei der Verdauung spielt, hatten wir bisher nur Vermuthungen. Viele hielten die Galle für einen rein excrementiellen Stoff, der etwa nur noch dazu diene die für die Ernährung unbrauchbaren Stoffe in den Darmsäften unlöslich zu machen. Andre nahmen an, dass die Galle besonders dazu diene die Säuren des Magensaftes zu neutralisiren, und dass sie, obwohl excrementiell doch durch diese Wirkung indirect für die Verdauung von Wichtigkeit sei. Man fand jedoch die Galle in den Excrementen nur ausnahmsweise oder nur in sehr geringer Menge. Die entleerte Galle musste also bei der Verdauung ihre Beschaffenheit so verändern, dass sie gar nicht mehr wieder erkannt werden konnte, oder sie musste mit den Speisen resorbirt werden. Liebig nahm das letztere an und hielt sie wegen ihres Kohlenstoffgehaltes für ein wichtiges Respirationsmittel. Welche Rolle sie aber bei der Verdauung spiele, liess er unberührt. Scheerer meinte die Galle verwandele die aufgenommenen Nahrungs-Stoffe in Eiweiss und glaubte dieses selbst durch Versuche zu beweisen. Hünefeld, der gefunden hatte, dass Galle die Hüllen der Blut-

körperchen aufzulösen im Stande sei, machte fernere Versuche über ihre auflösende Wirkung und hielt sie nach diesen für ein wichtiges Auflösungsmittel der Nahrungsstoffe. Valentin hat jedoch schon in seiner Physiologie die Richtigkeit dieser Versuche in Abrede gestellt, und wenn auch nach meinen eignen Untersuchungen das bilinsaure Natron eine, wiewohl sehr geringe, auflösende Wirkung auf locker geronnenen Eiweissstoff, Faserstoff oder Käsestoff zeigt ¹⁾, so kann doch bei der Verdauung von dieser Wirkung nicht die Rede sein, denn der Speisebrei gelangt im sauer gemachten Zustande in den Dünndarm; kommt aber Galle mit sauer gemachten Proteinverbindungen in Berührung, so wird sie zerlegt und es entstehen Verbindungen von denen bereits oben S. 111 - 117 ausführlich die Rede war und weiter unten noch mehr gesprochen werden soll. Man sieht aus alledem, dass man bisher nicht im Stande war, der Galle eine bestimmte Rolle bei der Verdauung nachzuweisen. Es konnte daher überhaupt bezweifelt werden, ob die Galle für die Verdauung wirklich von Wichtigkeit sei. Dieser Zweifel ist neuerdings durch Schwann vollkommen und gründlich beseitigt worden. Um ihn zu erledigen, war es nöthig, nicht nur den Erguss der Galle in den Darmkanal zu verhindern, sondern auch nach aussen abzuleiten, damit nicht durch die in der Leber zurückgehaltene Galle Störungen hervorgerufen würden, welche das bezweckte Resultat des Versuchs trübten. Zu diesem Zweck unterband Schwann bei Hunden den duct. chol. schnitt dann ein ganzes Stück aus demselben aus, öffnete hierauf die Gallenblase und nähte sie an der in der Bauchwand gemachten Oeffnung fest. Schon früher hatten andere Physiologen, um über die Wichtigkeit der Galle zu entscheiden, den Gallengang zwar unterbunden, aber die Galle nicht abgeleitet, hierbei stellte sich entweder der unwegsam gemachte Gallengang wieder her, und dann war der Zweck des Versuchs vereitelt, oder der strotzend gefüllte Gallengang platzte, entleerte seinen Inhalt in die Bauchhöhle und es erfolgte eine

1) Um sich von der auflösenden Wirkung der Galle zu überzeugen, so nehme man eine nicht filtrirte, durch künstliche Verdauung bewirkte Albuminlösung, in welcher sich noch ganz zarte Flocken befinden, neutralisire diese Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron und setze dann eine concentrirte wässrige Lösung von Galle zu. Die trübe Flüssigkeit wird sogleich vollkommen klar werden. Ich führe diesen Versuch besonders deswegen an, weil Henle, der nie Versuche der Art angestellt hat, sich dennoch für berechtigt hält der Galle eine auflösende Wirkung abzusprechen.

tödliche Peritonitis, oder die in der Leber zurückgehaltene Galle erregte in dieser selbst allerhand Störungen, so dass man nicht wissen konnte, ob der Tod der Thiere, welcher immer sehr bald erfolgte, wenn der Gallengang sich nicht wiederhergestellt hatte, durch den Mangel der Galle bei der Verdauung, oder durch die in Folge der Methode herbeigeführten anderen Störungen eingetreten sei. Obgleich nun solche Versuche weder für noch gegen die Wichtigkeit der Galle bei der Verdauung etwas beweisen konnten und obwohl die zu diesen Versuchen angewandten Hunde nicht einmal so lange lebten, als sie allenfalls hungern konnten, so nahm man doch keinen Anstand der Galle ihre Wichtigkeit bei der Verdauung abzusprechen. Schwann's Versuche indessen, welche durch die Art, auf welche sie angestellt wurden, vollkommen geeignet waren die Frage über die Nothwendigkeit der Galle zu entscheiden, haben das Gegentheil nachgewiesen.

Nach diesen Versuchen, welche sehr zahlreich angestellt wurden, kann es nicht bezweifelt werden, dass die Anwesenheit der Galle bei der Verdauung nothwendig ist und dass ihr Mangel eine allmähliche allgemeine Abmagerung mit Muskelschwäche und Ausfallen der Haare herbeiführt, welche den Tod zur Folge hat. Die durch den Mangel der Galle herbeigeführte Abmagerung machte sich in der Regel schon am dritten Tage nach der Operation bemerkbar und der Tod erfolgte in der Mehrzahl der Fälle zwischen der zweiten und dritten Woche. Junge Hunde starben früher, erwachsene Hunde bisweilen später. In zwei Fällen zeigte sich merkwürdiger Weise zwar Anfangs nach der Operation allmähliche Abmagerung, dann aber nahm das Körpergewicht wieder eine Zeit lang zu, bis von neuem Abmagerung und der Tod eintrat. In dem einen dieser Fälle lebte der Hund 64 und in dem anderen 80 Tage nach der Operation. Diese sonderbare Erscheinung erklärt Schwann durch die sehr wahrscheinliche Vermuthung, dass sich hier vorübergehend der Uebergang der Galle in den Darmkanal wiederhergestellt habe. War nun die Wichtigkeit der Galle ausser allem Zweifel, so wusste man doch immer noch nicht inwiefern sie wichtig sei. Schwann versprach auch darüber Aufschluss zu geben, hat dieses Versprechen aber bis jetzt noch nicht erfüllt. Die schon früher von Purkinje mitgetheilte, aber nicht näher erörterte Beobachtung, dass Galle die Verdauung hemme verwarf Schwann, weil er

fand, dass die zu seinen Versuchen benutzten Hunde, die aus der künstlich gebildeten Gallenfistel sich entleerende Galle verschluckten, ohne dass dadurch eine nachtheilige oder vortheilhafte Wirkung für die Verdauung beobachtet werden konnte. Nichts desto weniger hat Purkinje recht, und Schwann hat insofern nicht unrecht, als Galle keineswegs die Verdauung überhaupt und zu jeder Zeit stört. Kommt Galle vor der Mahlzeit in den Magen, so kann sie weggebrochen werden, oder sie geht in den Dünndarm über und die Magenverdauung wird dann nicht gestört; kommt sie am Ende der Verdauung in den Magen, so wird sie ebenfalls keine Störung veranlassen, sondern, wenn ihre Menge beträchtlich genug ist und der natürliche Zutritt der Galle verhindert ist, diese ersetzen können. Kommt sie aber früher in den Magen, so wird sie immer eine Störung verursachen, und diese ist um so grösser, je kürzer die Magenverdauung begonnen hat und je grösser die relative Menge der Galle zu den Nahrungsmitteln ist. Ich habe oben gezeigt, dass viele organische Körper, namentlich aber die Proteinverbindungen Eiweiss, Käsestoff und Faserstoff, welche uns hauptsächlich zur Nahrung dienen, die Galle zerlegen, wenn sie zuvor sauer gemacht worden sind, dass in diesem Falle das Natron der Galle sich mit der diesen Körpern zugesetzten Säure und dass sie selbst sich dagegen mit der Bilifellinsäure verbinden. Ich habe ferner gezeigt, dass bilifellinsaures Albumin, Casein und Fibrin sehr schwer lösliche Körper sind, dass reines Albumin, Casein und Fibrin sich weit leichter auflösen lassen, als in Verbindung mit Bilifellinsäure. Kommt nun eine hinreichende Menge Galle im Beginn der Verdauung in den Magen, so wird, da der Magensaft sauer ist, diese Galle zerlegt werden und die im Magen befindlichen Proteinverbindungen werden in bilifellinsaure umgewandelt; also in Körper, die weit schwerer löslich sind, als vorher. Zum mindesten würde also hierdurch die Verdauung erschwert werden. Allein sie wird nicht nur erschwert, sondern gradezu unmöglich, denn bilifellinsaures Albumin, Casein und Fibrin wurden bei einer Digestion mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit selbst nach mehreren Tagen nicht aufgelöst, sondern nur mürbe gemacht. Ich habe aber ferner gezeigt, dass die Bilifellinsäure auch mit dem organischen Körper der Verdauungsflüssigkeit selbst, dem sogenannten Pepsin, eine Verbindung eingehen kann. Nun ist aber

das Pepsin für die Verdauung von Wichtigkeit. Wir wissen, dass die Säuern des Magensaftes für sich, d. h. ohne Pepsin, selbst nach längerer Zeit, bei einer Temperatur, welche der Verdauung entspricht, nicht im Stande sind, geronnenes Albumin, Fibrin oder Casein aufzulösen. Durch die Verbindung mit der Bilifellinsäure verliert aber, wie ich durch Versuche ermittelt habe, das Pepsin seine Verdauungskraft. Es muss also die im Beginn der Verdauung in den Magen gelangende Galle auch dadurch, dass sie das Verdauungsprincip des vorhandenen Magensaftes unwirksam macht, die Verdauung unterbrechen. Hieraus wird ersichtlich, dass eine hinreichende Menge Galle, welche im Beginn der Verdauung in den Magen gelangt, die Verdauung vollkommen verhindern und den Appetit verderben kann. Ist aber die in den Magen gelangte Gallenmenge gering, so wird auch die dadurch verursachte Störung weniger beträchtlich sein. Das unwirksam gemachte Pepsin, wird durch neu abgesondertes, nicht ferner unwirksam gemachtes, ersetzt werden können und die von Bilifellinsäure frei gebliebenen Nahrungsstoffe sind der Verdauung fähig. — Da die Verdauung der im Magen befindlichen Stoffe nicht an allen Puncten derselben zu gleicher Zeit Statt findet, sondern diejenigen Nahrungsmittel zuerst verdaut werden, welche sich den Magenwänden zunächst befinden, und da an den zermalnten Nahrungsstoffen selbst wieder der periphere Theil eher verdaut wird, als der centrale, so muss ein Zeitpunkt eintreten, wo sich schon fast verdaute und fast noch unverdaute Stoffe zugleich im Magen befinden. Kommt jetzt Galle hinzu, so wird ihr störender Einfluss weit geringer sein, sie wird zwar die nicht verdauten Stoffe in derselben Art wie früher unverdaulich machen, allein auf die verdauten Stoffe kann sie diese Wirkung nicht ausüben. Die Bilifellinsäure geht zwar mit den verdauten Proteinverbindungen ebenfalls Verbindungen ein, allein diese sind, wie ich oben gezeigt habe, leicht löslich in Essigsäure und kohlensauren Alkalien, ja vielleicht theilweise selbst in Wasser. Da nun der Magensaft nach einigen Chemikern Essigsäure enthält, vielleicht auch Essigsäure bei der Verdauung selbst sich aus Gummi oder Zucker bildet, so werden die verdauten Proteinverbindungen durch den Zutritt der Galle nicht unlöslich. Sollte aber auch keine Essigsäure vorhanden sein, so würden die bilifellinsauren Nahrungsstoffe später im Dünndarm durch den Zutritt von kohlensauren Alkalien aufgelöst

werden können. Hieraus wird ersichtlich warum Galle die Magenverdauung um so mehr stören muss, wenn sie im Beginn derselben und um so weniger wenn sie am Ende derselben zu den Speisen gelangt. Aus dem Mitgetheilten erhellt nun aber auch schon zum Theil der Nutzen der Galle. Die Nahrungsmittel erleiden im Magen eine Umsetzung ihrer Elemente und zwar ohne dass dabei, wenigstens was die Proteinverbindungen betrifft, bis jetzt ein Austritt von vorhandenen oder ein Eintritt von neuen Elementen nachgewiesen werden konnte. Müller und Schwann beobachteten bei der künstlichen Verdauung keine Gasentwicklung und fanden dass dieselben eben so gut von Statten ging bei Abschluss der Luft, als bei Zutritt derselben. Meine eignen Versuche bestätigen dieses. Man könnte demnach glauben, dass durch die Magenverdauung die Nahrungsmittel nur aufgelöst würden, allein die so grosse Verschiedenheit der bilifellinsäuren verdauten und nicht verdauten Proteinverbindungen widerspricht dieser Annahme. Es muss mit den Proteinverbindungen während der Verdauung eine wirkliche Veränderung vorgehn, und wenn hierbei weder Elemente ein noch austreten, so kann diese Veränderung nur in einer anderen Lagerung der vorhandenen Elemente bestehen. Diese Umsetzung der Elemente und die dadurch herbeigeführte Auflösung der Nahrungsstoffe wird aber nächst der Wärme durch den sauren Magensaft und das darin vorhandene Pepsin eingeleitet, und bis zu einem gewissen Punkte fortgeführt. Durch den Zutritt der Galle wird aber dieser Umsetzung Stillstand geboten. Die Galle bewirkt dieses theils mittelbar, theils unmittelbar. Mittelbar, indem sie das Pepsin unwirksam macht und unmittelbar durch ihre Verbindung mit den verdauten Nahrungsstoffen. Alle Verbindungen von organischen Körpern mit Bilifellinsäure besitzen mehr oder weniger die Fähigkeit Zersetzungen, wie sie bei der Gährung und Fäulniss Statt finden, zu widerstehen. Man kann bilifellinsäure Proteinverbindungen bei einer erhöhten Temperatur mehrere Tage in Wasser aufbewahren, ohne dass sich eine Spur von Fäulniss zeigt, während dieselben Proteinverbindungen für sich schon nach 24 Stunden deutliche Spuren von Fäulniss verriethen. Damit dem Zutritt der Galle zu dem Speisebrei zugleich die saure Reaction desselben mehr oder weniger abgestumpft wird, so hat man in der Neutralisation des sauren Magensaftes durch das Na-

tron der Galle einen wesentlichen Nutzen finden wollen. Allein nach dem Mitgetheilten muss diese Neutralisation nur als Nebensache erscheinen. Die Verbindung der Magensaftsäure mit dem Natron der Galle hat zum Zweck aus dieser Fellinsäure frei zu machen, welche sich mit den Nahrungsstoffen verbinden soll. Die Galle dient also nicht sowohl zur Neutralisation des Magensaftes, sondern dieser dient vielmehr dazu der Galle Natron zu entziehen. Würden die aus dem Magen kommenden Speisen nicht mit Bilifellinsäure verbunden, so dürften sie in der That früher oder später Zersetzungen erfahren, wodurch ihre Nahrungsfähigkeit verloren ginge, eine Ansicht, die auch schon H. Hoffmann ausgesprochen hat. Dieses führt zugleich auf den Gedanken, dass die Galle dazu dienen möge in die Quantität des nahrungsfähigen Stoffs eine gewisse Ordnung zu bringen, so dass bei sparsamer Nahrung mehr und bei überreichlicher weniger als nahrungsfähig aufgenommen wurde. Ich glaube jedoch nicht dass hiermit der Nutzen der Galle beendigt ist. Indem die Nahrungsstoffe in Verbindung mit Fellinsäure oder Bilifellinsäure aufgenommen worden, hat die Natur gewiss noch andere Zwecke im Auge, deren Entdeckung einer weiteren Forschung vorbehalten bleiben muss.

Nachträge und Berichtigungen.

- S. 29. Ueber die Existenz des Schwefels in der Galle von A. Vogel in Paris Schweigg. Journ. für Chem. u. Phys. Bd. 6. S. 325. Nürnberg 1812. Vrgl. auch: Sur l'existence du soufre dans la bile et dans le sang par Vogel. Ann. de Chim. tome 87. p. 215. Paris 1813.
- S. 101. Untersuchung einer besonderen Galle und einer darin gefundenen neuen Substanz von Bart. Rizio. Journ. für Chem. u. Physiol. von Schweigger u. Meinecke. Bd. 37. S. 110. Nürnberg 1825. Diese neue Substanz Erythrogen scheint krystallisirbarer Farbstoff gewesen zu sein. Action du chlore sur la bile par Charles Mattencci. Journ. de Chim. med. VII. p. 139. 1831.
- S. 44 Z. 5 v. o. lies Cholansäure statt Cholinsäure.
- S. 44 Z. 6. v. o. lies Fellansäure statt Fellinsäure.
- S. 91 Z. 1 v o. lies Cholsaurer Kalk statt Chlorsaurer Kalk.
- S. 102 Z. 21 v. o. lies Gallenfarbstoff statt Gallenstoff.
- S. 107 Z. 11 v. o. lies Wasserstoff H_{104} statt Wasserstoff H_{52}
-

von der Galle einen wesentlichen Nutzen finden wollen. Allein nach dem Mithelsteinen muss diese Neutralisation nur als Neben- sache erscheinen. Die Verbindung der Magensaftsäure mit dem Natrium der Galle hat zum Zweck aus dieser Fellsäure frei zu machen, welche sich mit den Nahrungsstoffen verbinden soll. Die Galle dient also nicht sowohl zur Neutralisation des Magen- saftes, sondern dieser dient vielmehr dazu der Galle Natrium zu entziehen. Würden die aus dem Magen kommenden Speisen nicht mit Fellsäure verbunden, so dürften sie in der That früher oder später Verwesungen erfahren, wodurch ihre Nahrungsfähig- keit verloren ginge, eine Ansicht, die auch schon H. Hoffmann ausgesprochen hat. Dieses führt zugleich auf den Gedanken, dass die Galle dazu dienen möge in die Quantität des Nahrungs- fähigen Stoffes eine gewisse Ordnung zu bringen, so dass bei sparsamer Nahrung mehr und bei überreichlicher weniger als nahrungsfähig aufgenommen wurde. Ich glaube jedoch nicht dass hiermit der Nutzen der Galle beendigt ist. Indem die Nah- rungsstoffe in Verbindung mit Fellsäure oder Mithelsteinen auf- genommen werden, hat die Natur gewisse noch andere Zwecke im Auge, deren Entdeckung einer weiteren Forschung vorbe- halten bleiben muss.

Nachträge und Berichtigungen.

2. 23. Ueber die Existenz des Schwefels in der Galle von A. Vogel in Paris Schweigg. Journ. für Chem. u. Phys. Bd. 6. S. 325. Nürn- berg 1812. Vgl. auch: Sur l'existence du soufre dans la bile et dans le sang par Vogel. Ann. de Chim. tome 87. p. 215. Paris 1813.
2. 101. Untersuchung einer besonderen Galle und einer darin gefundenen neuen Substanz von Bart. Rizio. Journ. für Chem. u. Physiol. von Schweigger u. Meinerke. Bd. 37. S. 110. Nürnberg 1825. Diese neue Substanz Erythrogen scheint krystallisirbarer Farbstoff gewesen zu sein. Action du chlore sur la bile par Charles Matten. Journ. de Chim. med. VII. p. 139. 1831.
2. 44 X. 5. v. o. lies Cholangsäure statt Cholinsäure.
2. 44 X. 6. v. o. lies Fellsäure statt Fellsäure.
2. 91 X. 1. v. o. lies Cholsäure statt Cholsäure Kalk.
2. 102 X. 21. v. o. lies Gallenfarbstoff statt Gallenstoff.
2. 107 X. 11. v. o. lies Wasserstoff H₂ statt Wasserstoff H₂.

Platner, Ernst Alexander,

Ueber die Natur u. den Nutzen der Galle Eine chemisch-physiologische
Abhandlung

Heidelberg 1845

Chem. 247 m

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073544-6